

(10) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O O O / 4 3 4 2 6

発行日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(43) 国際公開日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(51) IntCl⁷

C 0 8 F

4/845

2/38

10/00

F I

C 0 8 F

4/845

2/38

10/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全139頁)

出願番号 特願2000-594641(P2000-594641)

(21) 国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 0 3 0 1

(22) 国際公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-14621

(32) 優先日 平成11年1月22日 (1999.1.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(51) 指定国 E P D E , F R , G B , I T ,

N L , C A , J P , K R , U S

(71) 出願人 三井化学株式会社

東京都千代田区豊田三丁目2番5号

伊東田 博一

(72) 発明者 千葉真祐々 前市長崎学術二号580番32 三井化学株式会社内

井化学株式会社内

(72) 発明者 松本 智博

山口県玖珂郡和木町和水大丁目1番2号

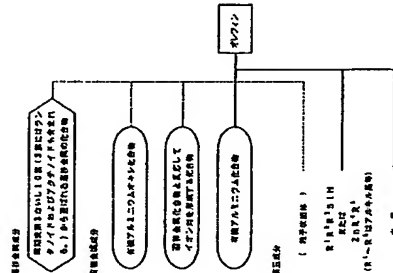
三井化学株式会社内

(74) 代理人 外野士 鈴木 俊一郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体

(57) 【要約】

本発明は、生成された水素濃度または水素の不存在下で高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法およびこの方法により得られたシリルオレフィン重合体を提供しようとするものである。オレフィン重合体の製造方法は、周知第3ないし10族の遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン化化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる化合物 (B) とからなる触媒の存在下、有機ケイ素化合物 (C) またはジアルキル亜鉛化合物 (D) の共存下、かつ水素 (E) の存在下または不存在下にオレフィンを重合することを特徴としている。(ただし、水素 (E) の不存在下の場合は、遷移金属化合物 (A) はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を必ず含む。)



(2) W O O O / 0 4 3 4 2 6

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

び

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (I I) で表されるジアルキル亜鉛化合物

$$R^1 R^2 R^3 SiH \quad \dots (I)$$

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)

$$ZnR^4 R^5 \quad \dots (I I)$$

(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 2】

上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)

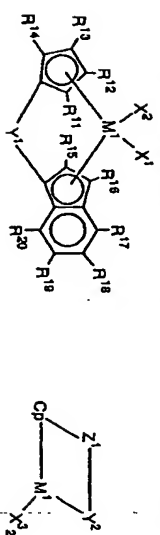
) から選ばれる遷移金属の化合物 (A-1) である請求の範囲第1項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項3】

上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (A-2) である請求の範囲第1項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項4】

上記化合物 (A) が下記一般式 (I V) または (V) で表される化合物 (A-3) である請求の範囲第1項に記載のオレフィン重合体の製造方法；



... (I V)

... (V)

(式 (I V) 中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、致芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^2$

$-$ 、 $-P(R^{2'})$ 、 $-$ 、 $-P(O)(R^{2'})$ 、 $-$ 、 $-BR^{2'}$ または $-AlR^{2'}$ (ただし、 $R^{2'}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。) を示す。

(式 (V) 中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 Cp は M^1 に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、 Z^1 は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、 Y^2 は酸素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、 X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有していてもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

【請求項5】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクテイツクインデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴とする請求の範囲第1ないし4項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項6】

請求の範囲第1ないし4項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法により得られ、末端が請求の範囲第1項に記載の一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクテイツクインデックスが95以上であることを特徴とするシリル末端オレフィン重合体。

【請求項7】

(A-i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

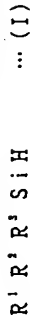
(B-2) 前記化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と
からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (I I) で表されるジアルキル亜鉛化合物の共存下、



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキル基、炭素原子数7ないし20のアールキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

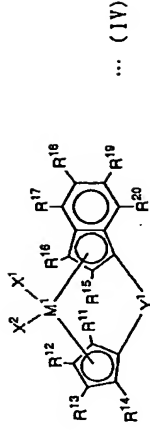
【請求項8】

上記化合物 (A-i) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-ii) である請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項9】

上記化合物 (A-i) が下記一般式 (I V) で表される化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-iii) である請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

法；



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $R^{1'}$ ないし R^{20} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 $R^{1'}$ ないし R^{20} のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、飽芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-C(O-)$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-P(R^{1'})-$ 、 $-P(O)(R^{1'})-$ 、 $-BR^{1'}$ 、または $-AlR^{1'}$ (ただし、 $R^{1'}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。) を示す。

【請求項10】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクティクインデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴とする請求の範囲第7ないし9項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項11】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、
アイソタクトイックインデンデックスが95以上であることを特徴とするシリル末端
オレフィン重合体。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体に関し、さら
に詳しくは、高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製
造方法、末端にシリル基を有するオレフィン重合体の製造方法およびシリル末端
オレフィン重合体に関する。

背景技術

従来エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン単
独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造
する方法として、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体状チタン
触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、またはバナジウム
化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒の存在下に、オレ
フィンを重合させる方法が知られている。またジルコニウムなどの遷移金属化合
物と有機アルミニウムオキシ化合物 (アルミノキサン) とからなるメタロセン系
触媒の存在下にオレフィンを重合させる方法が知られており、メタロセン系触媒
を用いると高活性で分子量の高いオレフィン重合体が得られ、得られたオレフィ
ン重合体は分子量分布および組成分布が狭いことが知られている。

ところでオレフィン重合体の製造に際しては、水素を用いて分子量を調節する
ことが一般的であるが、例えば前記メタロセン系触媒のような高分子量のポリマ
ーを生成し得る触媒を用いて分子量の低いポリマーを製造しようとする場合には
、大量の水素を使用することとなる。この場合には重合系内の水素濃度が高いた
め、重合活性の大幅な低下または所望しない官能基に対する急速な水素化などが
おこり、好適な結果が得られない。このためメタロセン系触媒のような高分子量
のポリマーを生成し得る触媒を用い低分子量のオレフィン重合体を製造する際に
、重合活性をあまり低下させることの無い連鎖移動剤の出現が望まれている。

連鎖移動剤としては、特開平4-227604号公報にはチタン系触媒の存在
下にエチレン共重合体を製造するに際してジアルキル亜鉛化合物を用いることが
記載され、特開平9-95514号公報にはメタロセン系触媒の存在下にエチレ
ン (共) 重合体を製造するに際してシラン化合物を用いることが記載されている

。このうちシラン化合物を用いる方法では、使用するメタロセン化合物が(置換)シクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物に限定され、また水素と併用するとどのような効果を奏するのか全く記載されていない。

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて検討した結果、遷移金属触媒の存在下にオレフィンを(共)重合するに際して、有機ケイ素化合物またはジアルキル亜鉛化合物と、水素とを併用すると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体または末端にシリル基を有するオレフィン重合体を製造することができることを見出した。また、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む特定の遷移金属触媒の存在下にオレフィンを(共)重合するに際して、有機ケイ素化合物またはジアルキル亜鉛化合物を用いると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体または末端にシリル基を有するオレフィン重合体を製造することができることを見出し本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法、高い重合活性で末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法およびシリル末端オレフィン重合体の提供することとを目的としている。

発明の開示

本発明に係るオレフィンの重合方法は、

(A) 周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、

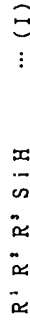
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3) 有機アルミニウム化合物
から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D)下記一般式(II)で表されるジアルキル亜鉛化合物



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

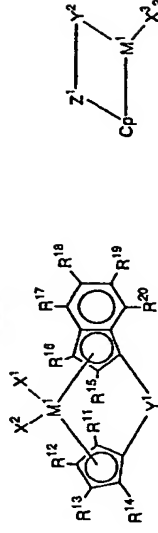
および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

本発明では、上記化合物(A)が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物(A-1)であることが好ましく、

上記化合物(A)が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物(A-2)であることがより好ましく、

上記化合物(A)が下記一般式(IV)または(V)で表される化合物(A-3)であることがさらに好ましい。



... (IV)

... (V)

(式(IV)中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} ないし R^{10} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の

炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^1$ 、 $-P(R^1)$ 、 $-P(R^2)$ 、 $-P(O)$ 、 (R^1) 、 $-BR^1$ 、または $-Al(R^1)$ （ただし、 R^1 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。）を示す。

式(V)中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 Cp は M^1 に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、 Z^1 は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位原子を示し、 Y^2 は酸素原子、リン原子、硫素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位原子を示し、 X^1 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有しているもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物(C)および水素(E)の共存下に炭素原子数3以上のオレフィンを

重合または共重合することにより、末端が上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物(C)の残基であり、アイソタクティックインデンックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

また本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、

(A-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物、

および

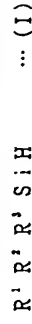
(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D)下記一般式(I)

II)で表されるジアルキル亜鉛化合物の共存下、



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



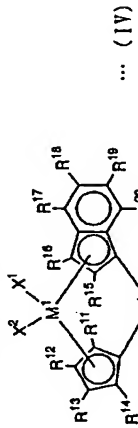
(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

本発明では、上記化合物 (A-i) がシクロロベンタンジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-ii) であることが好ましく、

上記化合物 (A-i) が下記一般式 (IV) で表される化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-ii) であることが好ましい。



(式中、M¹ は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰ のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、X¹ およびX² は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、Y¹ は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR¹、-NR²、-P(R¹)(R²)-、-P(O)(R¹)(R²)-、-BR¹、-または-AIR¹ (ただし、R¹ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子ま

たはハロゲン原子である。)を示す。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物 (A-i) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、前記化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物 (C) の共存下かつ水素 (E) の不存在下に、炭素原子数3以上のオレフィンを重合または共重合することにより、末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アイソタクト性インデンデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

本発明に係るシリル末端オレフィン重合体は、末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アイソタクト性インデンデックスが95以上であることを特徴としている。

このようなシリル末端オレフィン重合体は、例えば上記のようなオレフィン重合体の製造方法により製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体について具体的に説明する。

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

び

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル亜鉛化合物、

および

(E) 水素の共存下にてオレフィンを重合または共重合している。

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

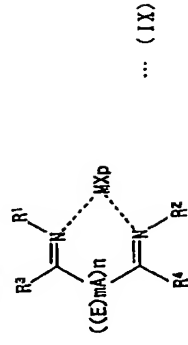
本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) は、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物である。

周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属として具体的には、例えばスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどが挙げられ、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

このような遷移金属化合物 (A) としては、従来オレフィンの重合に触媒として用いられる遷移金属化合物が挙げられ、これらの遷移金属化合物には $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、またはこれらから誘導される化合物これらを含む複合物などのチタン化合物、メタロセン化合物、遷移金属イミン化合物、遷移金属イミド化合物、遷移金属アミド化合物、遷移金属ジフェノキシ化合物、サリチルアリジン配位子を有する遷移金属化合物、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414-6415 に提案された遷移金属化合物などが含まれる。

遷移金属化合物 (A) として、例えば配位子の N、O、S 原子で金属と結合した遷移金属化合物が挙げられ、この場合の結合とは、共有結合、配位結合を示し、共有結合と配位子結合とが混在している。上記共有結合と配位結合との

混在とは、例えば、イミンの N とアミド、イミンの N と酸素アニオン、イミンの N とアミド、酸素原子とアミドなどを示す。このような遷移金属化合物として h 具体的には、例えば下記一般式 (IX) または (X) で表される化合物がある。

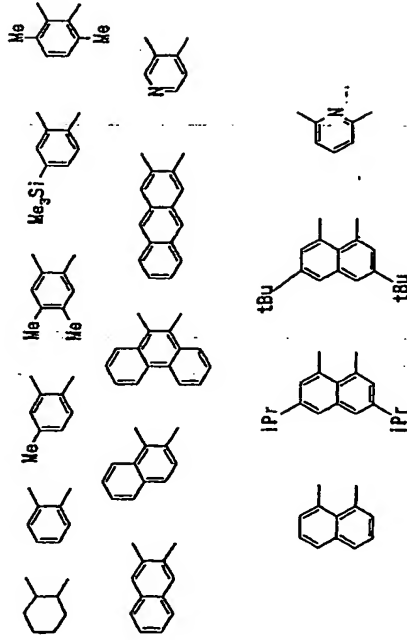


式中、M は周期表第3～10族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムであることが好ましく、特に、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウムであることが好ましい。

$R^1 \sim R^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基 (但し、 R^1 および R^2 は N に対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有する炭化水素基を除く。) 、ハロゲン化炭化水素基 (但し、 R^1 および R^2 は N に対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有するハロゲン化炭化水素基を除く。) 、有機シリル基、アルコキシ基、アリロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭化水素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭化水素原子数が6～20のアリール基 (但し、 R^1 および R^2 は、N に対してオルト位が水素であるアリール基を除く。) ；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭化水素原子数が1～20のアルキル基、前記炭化水素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置

C (iPr) (iBu) CH₂ -, -CH₂ C (iPr) (iPen) CH₂ -,
-, -CHSi (Me), CH₂ -, -CH₂ Si (Et), CH₂ -, -CH₂ Si (nBu), CH₂ -, -CH₂ Si (Ph), CH₂ -, -CH (Me) CH₂, CH (Me) -, -CH (Ph) CH₂, CH (Ph) -, -Si (Me), OSi (Me), -,



などの基が挙げられる。

なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

p は、M の価数を満たす数であり、0 ~ 7 の整数である。X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基を示す。なお、p が 2 以上の場合には、X で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘクセニルなどのアルケニル基；ペンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

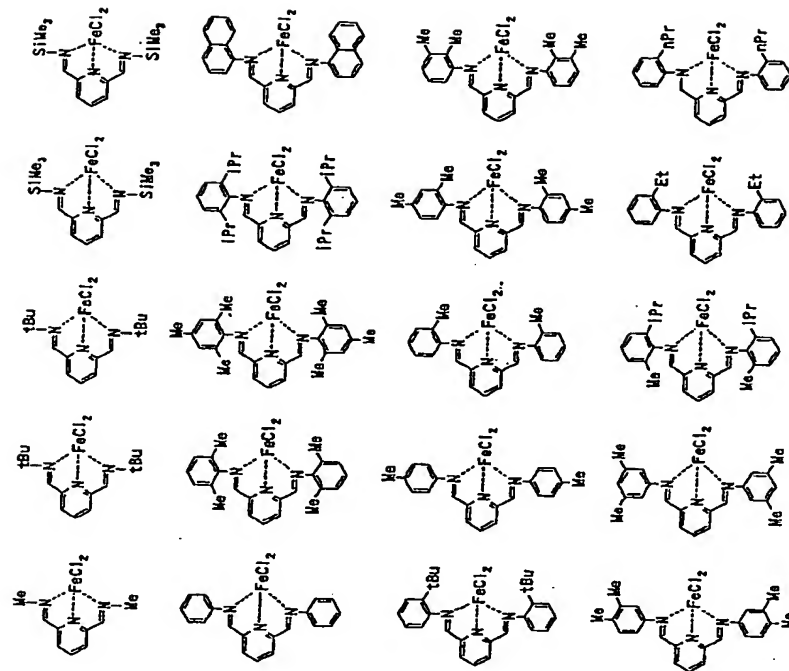
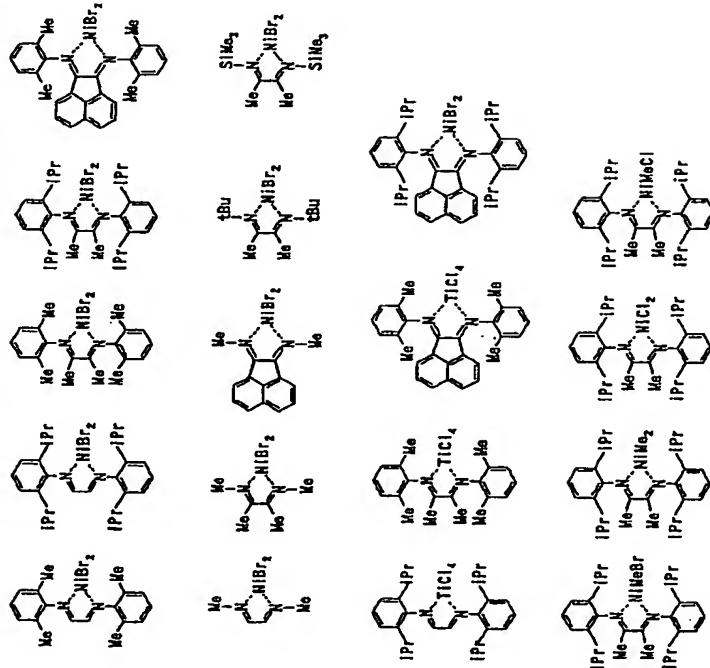
炭素原子数が1～20のハロゲン化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。置換含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールオキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

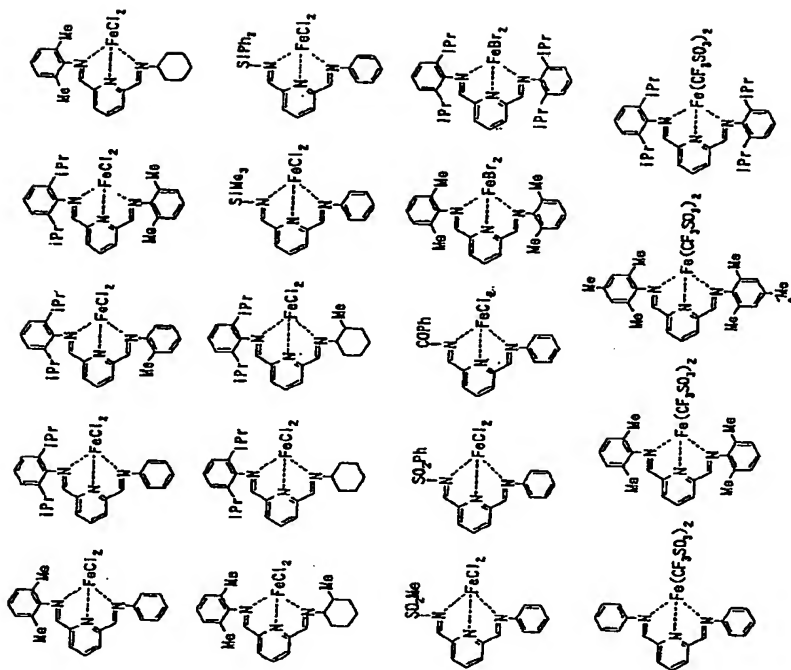
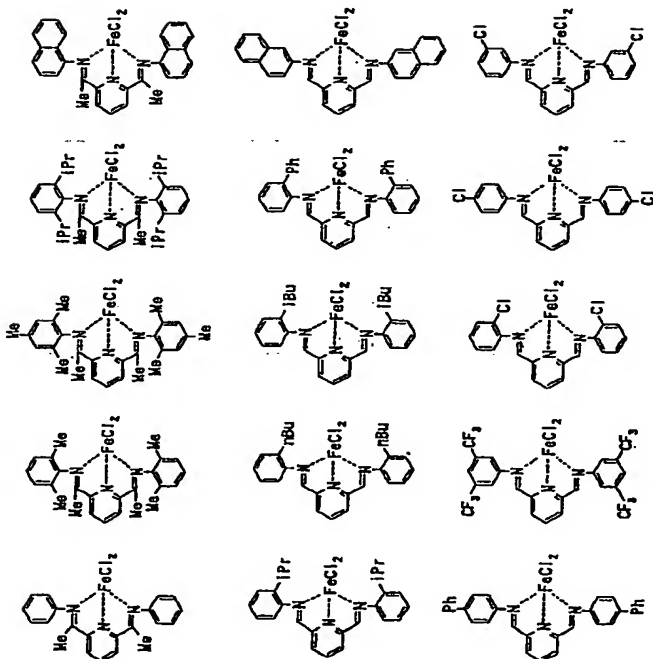
イオウ含有基としては、前記聯繫含有基の酸基がイオウに置換した置換基、並びにメチルスルフルフォネート、トリフルオロメタンスルフルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-tertブチルエンシルフルフォネート、トリメチルペンゼンシルフルフォネート、トリイソブチルペンゼンシルフルフォネート、p-クワロルペンゼンシルフルフォネート、ペンタフルオロペンゼンシルフルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-tertブチルエンシルフィネート、トリメチルペンゼンシルフィネート、ペンタフルオロペンゼンシルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシル

シリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

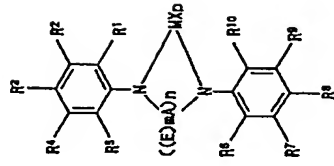
これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(I X)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。





なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、ニッケルをパラジウムに置き換えた遷移金属化合物、鉄をコバルト、ルテニウム、ロジウムに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよい、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

次に一般式(X)で表される遷移金属化合物について説明する。



... (X)

式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

$R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアルキル基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルな

どのアリールアルキル基などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリールオキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキカルボニル、フェノキカルボニル、p-クロロフェノキカルボニルなどが挙げられる。アシル基として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、パレリル、バルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ペンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

アミド基として具体的には、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

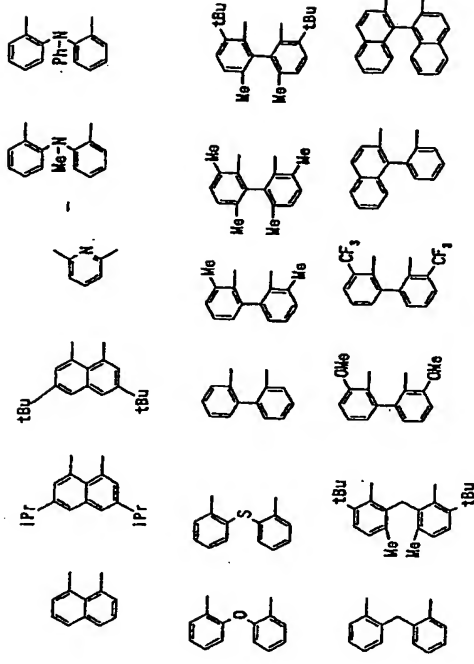
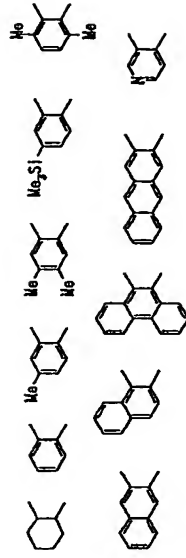
スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、N-メチルフェニルスルホンアミド、N-メチルp-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。スルホニル基として具体的には、メシル、エタンスルホニル、メトキシスルホニル、ベンゼンスルホニル、トシルなどが挙げられる。

また $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $R^6 \sim R^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

mは、0～2の整数である。nは、1～5の整数である。Aは、周期表第13

～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、イオウ原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子、窒素原子またはケイ素原子であることが好ましい。また、Aが窒素原子、酸素原子、リン原子、イオウ原子などの非共有電子対を有する原子の場合には、AはMに配置していてもよい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよい。

Eは、炭素、水素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

[illegible] $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2$ 

などのような基が挙げられる。

なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。pは、Mの価数を満たす数であり、0～4の整数である。Xは、水

炭素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよい。

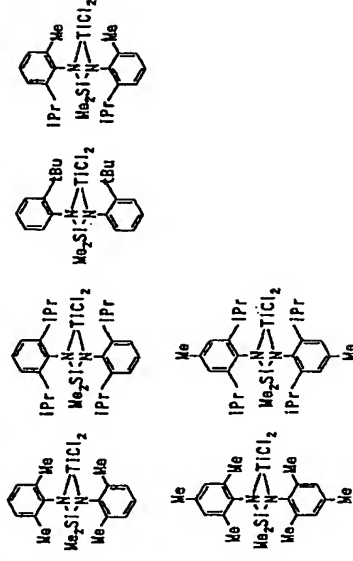
ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリーラルアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリーラルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

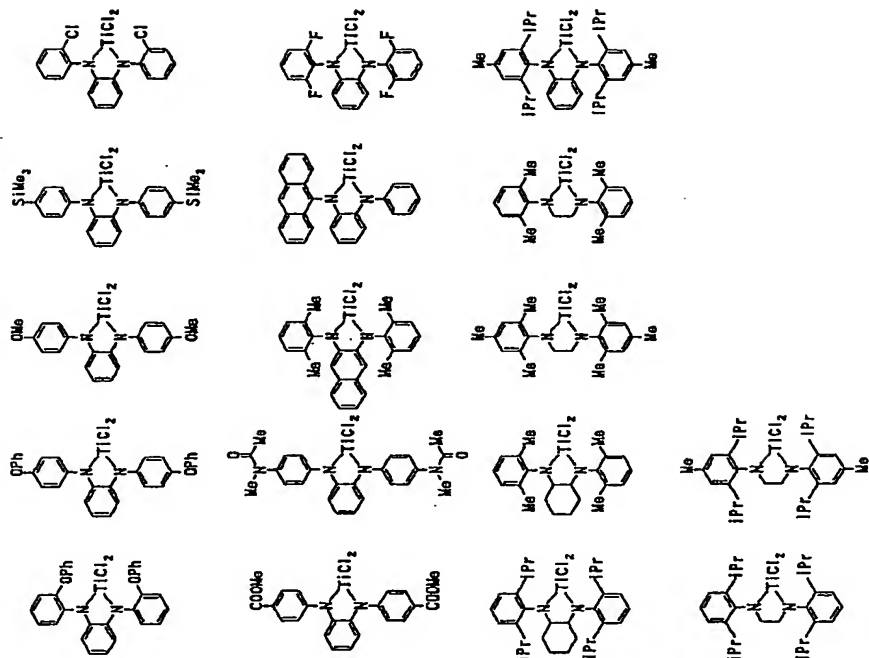
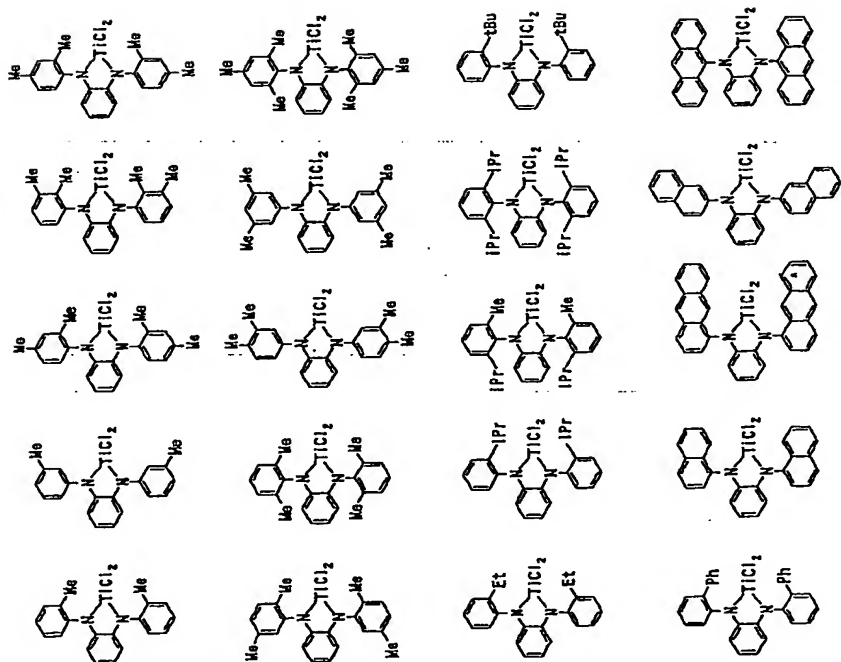
炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーラルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソプロピルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

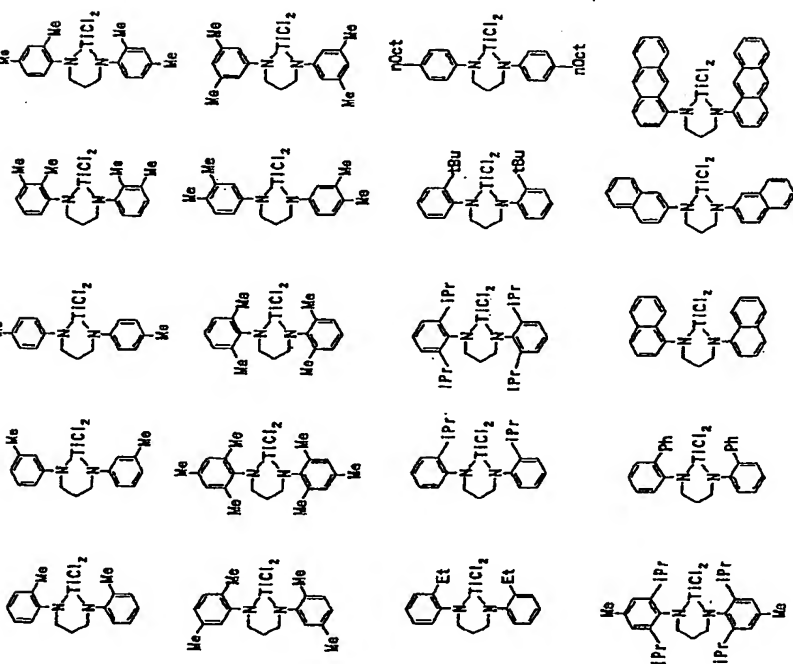
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成しているもよい。以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

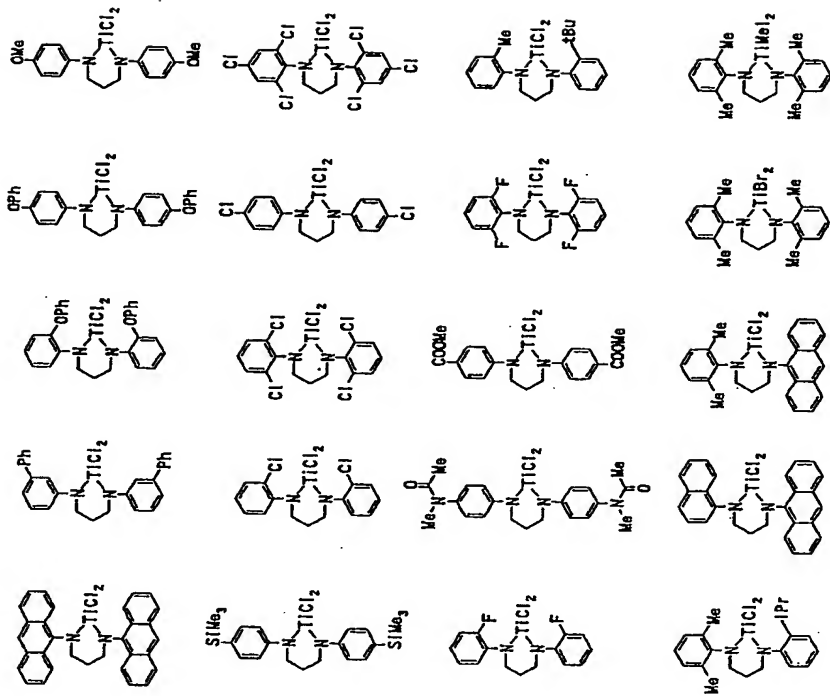


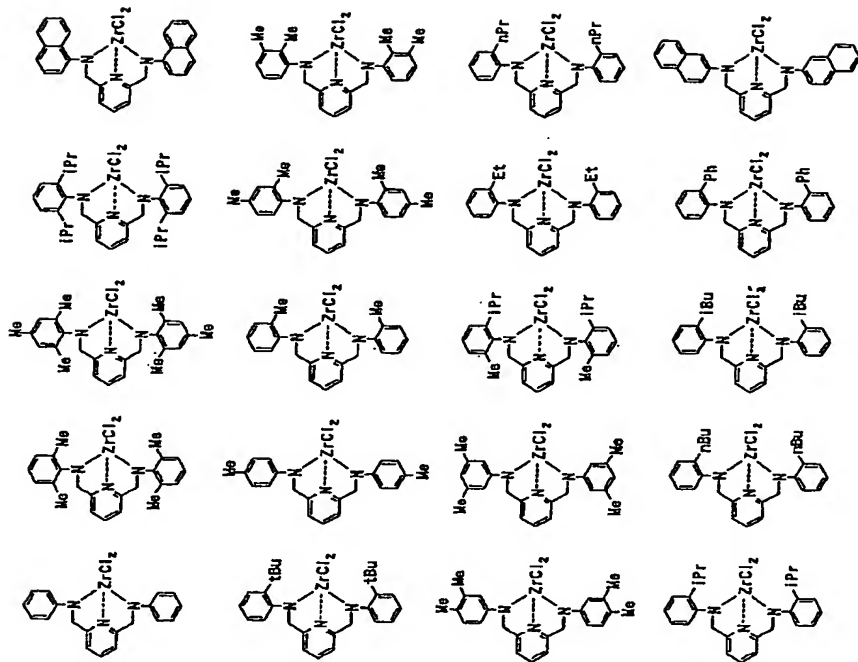
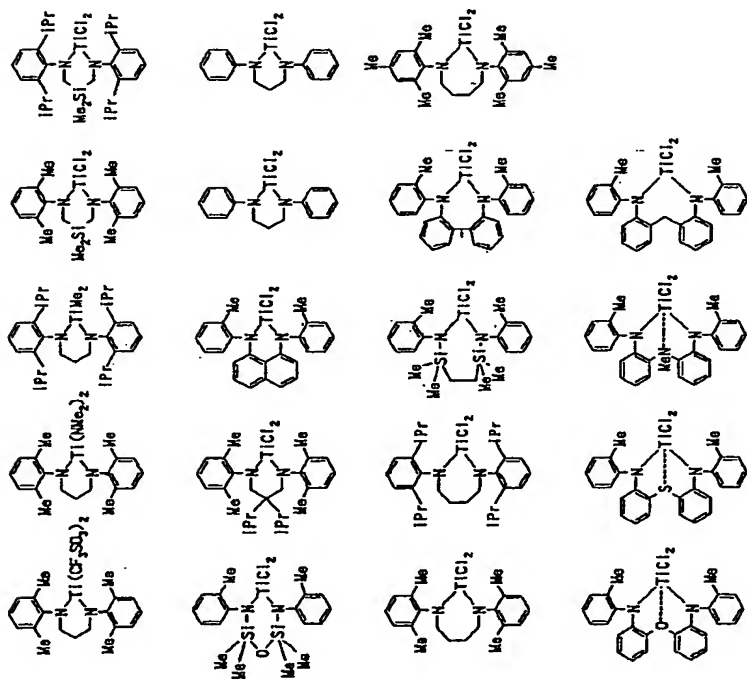


(33)



(34)

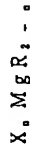




ハロゲンを必須とする固体触媒成分がある。

固体触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下記式で表わされる有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、 n は $0 \leq n < 2$ であり、 R は水素または炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、 n が 0 である場合 2 個の R は同一でも異なってもよい。 X はハロゲンである。

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物としては、具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物、

エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、

ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。

還元能を有しないマグネシウム化合物としては、具体的に、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硫化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム

、ジ-n-オクトキシマグネシウム、ジ-2-エチルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシウムなどのジアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(i i)を用いて液体状態にすることができる。この電子供与体(i i)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ピリジン類、金属酸エステル類などが挙げられ、

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルベンジルアルコールなどの炭素数 $1 \sim 18$ のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数 $1 \sim 18$ のハロゲン含有アルコール類；2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール

、2-エトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、1-メトキシプロパノール、2-メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ペンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ペンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンジルアミン、デトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；テトラエトキシチタン、テトラブローボキシチタン、テトラ-*i*-ブローボキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラコニウムなどの金属鹽エステル類などが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせ用いてもよい。

(O-isoo-C₄H₉)、Ti(O-2-エチルヘキシル)、などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いてもよい。

固体状タタチン触媒成分を調製する際には電子供与体を用いることが好ましく、電子供与体としては、下記のような酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、有機酸エステル類、ホリエーテル類などが用いられる。

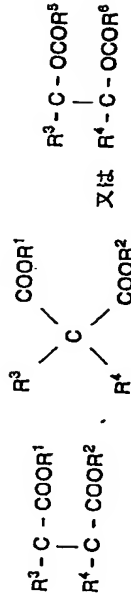
具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；

酢酸N、N-ジメチルアミド、安息香酸N、N-ジエチルアミド、トルイル酸N、N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、辛酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチラクトン、δ-バベロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類が挙げられる。

また有機酸エステル類としては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げる事ができる。

(44)



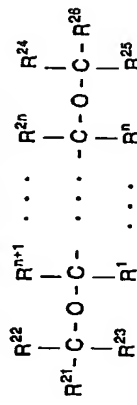
(式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素または非置換の炭化水素基、 R^5 は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^2 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成している水素基である。また、 R^1 が置換されている場合の置換基は、 N 、 O 、 S などの異原子を含み、たとえば、 $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_2 、 H 、 $-C-N-C-$ 、 NH_2 などの基を有する)

このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

[illegible]

タル酸ジ (3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (4-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (3-エチルベンチル)、フタル酸ジ (3, 4-ジメチルベンチル)、フタル酸ジ (2, 4-ジメチルベンチル)、フタル酸ジ (2-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (2-メチルオクチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、これらフタル酸ジエステルの混合物、ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、3, 4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどが挙げられる。

これらのうち、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。さらに電子供与体としては、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 (以下「ポリエーテル」ということがある) が挙げられる。このポリエーテルとしては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、硫黄あるいはこれらから選択される2種以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、たとえば下記一般式で示されるポリエーテルが好ましい。



(式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{25}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{25}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{24}$ は共にベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい)

このようなポリエーテル化合物としては、具体的には、

2- (2-エチルヘキシル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロパニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-

-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1, 3-ジメトキシプロパン、2- (2-フェニルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (2-シクロヘキシルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (p-クロロフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (1-ナフチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (2-フルオロフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (1-デカヒドロナフチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (p-ブチルフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジエチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ブロビル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ペンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (2-シクロヘキシルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2- (2-エチルヘキシル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ペンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シ

クロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 3-ジフェニル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ジベンジル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ビス (p-メチルフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス (p-クロロフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 4-ジフェニル-1, 5-ジメトキシベンタン、2, 5-ジフェニル-1, 5-ジメトキシヘキサン、2, 4-ジイソプロピル-1, 5-ジメトキシベンタン、2, 4-ジイソブチル-1, 5-ジメトキシベンタン、2, 4-ジイソアミル-1, 5-ジメトキシベンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1, 2-ジイソプロピル-1, 2-ジイソプロピル-1, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジイソアミロキシエタン、1, 3-ジイソアミロキシプロパン、1, 3-ジイソネオペンチロキシエタン、1, 3-ジネオペンチロキシプロパン、2, 2-テトラメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ペンタメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ヘキサメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサン、2, 8-ジオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、3, 7-ジオキサスピロ [3, 3, 1] ノナン、3, 7-ジオキサスピロ [3, 3, 0] オクタン、3, 3-ジイソブチル-1, 5-オキソノナン、6, 6-ジイソブチルジオキシヘブタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1, 1-ビス (ジメトキシメチル) シクロヘキサン、1-ビス (メトキシメチル) ピシロ [2, 2, 1] ヘブタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブ

チル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

またポリエーテルとしては、トリス (p-メトキシフェニル) ホスフィン、メチルフェニルビス (メトキシメチル) シラン、ジフェニルビス (メトキシメチル) シラン、メチルシクロヘキシルビス (メトキシメチル) シラン、ジ-tert-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、シクロヘキシル-tert-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、i-プロピル-tert-ブチルビス (メトキシメチル) シランなどを挙げることができる。

これらのうちでも、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (シクロヘキシルメチル) -1, 3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。

本発明では、電子供与体としては、有機酸エステル類及びポリエーテルが好ましく、芳香族ジエステル類及びポリエーテルがより好ましく用いられる。上記のような電子供与体は2種以上併用することもできる。また上記に例示されたような電子供与体は、最終的に固体状タタン触媒成分に含まれていれよい。したがって固体状タタン触媒成分を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくてもよく、固体状タタン触媒成分を調製する過程でこれらの化合物を生成しうる他の化合物を用いてもよい。この際も、2種以上の電子供与体が生成するように他の化合物を用いることもできる。

上記に説明したこれらの化合物から固体状タタン触媒成分を調製する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば下記のような方法が挙げられる

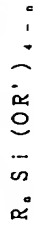
。なお以下の方法において、有機金属化合物としては、後述するような有機アルミニウム化合物 (B-3) が用いられる。

(1) マグネシウム化合物、前記の電子供与体および炭化水素溶液からなる液状状態のマグネシウム化合物を、必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物と接触反応させ得られた固体成分と、芳香族炭化水素と、チタン化合物と電子供与体を少量ととも1回接触反応させる。この固体成分と芳香族炭化水素、チタン化合物成分との接触は複数回実施するのが好ましい。

(2) 無機担体又は有機担体と液状有機マグネシウム化合物との接触物に必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物と接触反応させ得られた固体成分と、芳香族炭化水素と、チタン化合物と電子供与体を少量ととも1回接触反応させる。この際、予め該接触物をハロゲン含有化合物および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。この固体成分と芳香族炭化水素、チタン化合物成分との接触は複数回実施するのが好ましい。

固体状チタン触媒成分は、有機金属化合物触媒成分および必要に応じて電子供与体 (i) とともに用いられる。

電子供与体 (i) として先に述べた固体状チタン触媒成分の電子供与体として示したような化合物を用いることができ、さらに下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

このような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、テーパーチルメチルジメトキシシラン、テーパーチルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスオートリルジメトキシシラン

、ビスオートリルジメトキシシラン、ビスオートリルジメトキシシラン、ビスオートリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、i-ソープチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、i-ソープチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ (allyloxy) シラン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス (2-メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ビス (2,3-ジメチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなど。

これらのうち、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、テーパーチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエ

トキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス ρ -トリルジメトキシシラン、 ρ -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナムメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

さらに本発明では、電子供与体 (i) として、2, 6-置換ピペリジン類、2, 5-置換ピペリジン類、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1, 3-ジベンジルイミダゾリジン、1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリ η -プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ η -ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチル η -ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2, 6-置換テトラヒドロピラン類、2, 5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。これらの電子供与体 (i) は、2種以上併用することもできる。

遷移金属化合物 (A) としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含める。) の遷移金属化合物 (A-1) が好ましく、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物 (A-2) がより好ましく、下記一般式 (IV) または (V) で表される遷移金属化合物であることがさらに好ましい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) の遷移金属化合物 (A-1) としては、例えば下記一般式 (I I I-1) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

M' L, ... (I I I-1)

式中、M' は周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には上記したものと同様の遷移金属原子が挙げられ、好ましくは周期表第4族の遷移金属原子 (ジルコニウム、チタン、ハフニウム) であり、好ましくはジルコニウムである。

x は遷移金属原子 M' の原子価を構たす数であり、遷移金属原子 M' に配位する配位子 L の個数を示す。

L は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個の L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L は、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などである。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデン基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデン基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数1ないし20の (ハロゲン化) 炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

上記一般式 (I I I-1) で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換) アルキレン基、(置換) シリレン基などの2個の結合基を介して結合されていてもよい。このように2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されており、M' が周期表第4族の遷移金属原子である遷移金属化合物としては、後述するような一般式 (I

II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。

炭素原子数1ないし20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフエニル、トリメチルフエニル、エチルフエニル、プロピルフエニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1ないし20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフエノキシ、ジメチルフエノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

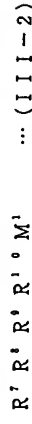
イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソプロピルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルペンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリ

メチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフエニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフエニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

このような遷移金属化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (III-2) で示される。



式中、 M^1 は、周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

R^1 は、シクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) を示し、

R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子)、炭素原子数1ないし20の (ハロゲン化) 炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

本発明では上記一般式 (III-2) で示される遷移金属化合物において、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である化合物、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である化合物が好ましく用いられる。また、 R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である場合、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

以下に、前記一般式 (III-1) で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

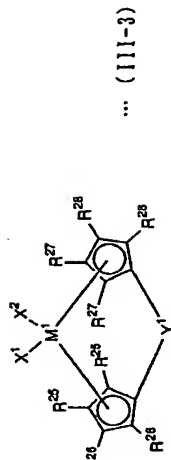
[illegible]

ムジクロリド、ビス（デトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなど。

なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1, 2-および1, 3-置換体を含み、三置換体は、1, 2, 3-および1, 2, 4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物も挙げられる。

2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては、例えば下記一般式(I I I - 3)で表される化合物が挙げられる。



式中、 M^1 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

$R^{2,3}$ 、 $R^{2,6}$ 、 $R^{2,7}$ および $R^{1,6}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、前記一般式 (I I - 1) 中の I と同様炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、イオウ含有基、ハロゲン原子などを示す。

窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジェチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基。

アミノ基などが挙げられる。

リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。

また $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成しているものもよい。

なお、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれ例えば $R^{2'}$ と $R^{3'}$ などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。 $R^{1'}$ ないし $R^{5'}$ で示される基のうち同一の符号を付したものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、前記Lと同様のものが挙げられる。

これらのうち炭素原子数1ないし20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数1ないし4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(II-1)中のLと同様の炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

Y^1 は、炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含

有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-P(R^{1'})$ 、 $-P(O)(R^{1'})$ 、 $-BR^{1'}$ または $-AlR^{1'}$ （ただし、 $R^{1'}$ は、互いに同一でも異なっている）もよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である）を示す。

炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。

2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

また、 $R^{1'}$ は、前記一般式(II-1)中のLと同様の炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。

これらのうち Y^1 は、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニ

ルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。

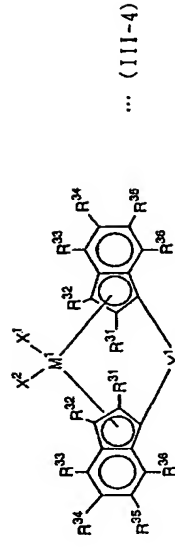
以下に、前記一般式 (I I - 3) で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

エチレンービス (インデンニル) ジメチルジルコニウム、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (メタンスルフォネート)、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルフォネート)、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (p-クロロベンゼンスルフォネート)、エチレンービス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレンービス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス (2, 4, 7-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー (3-tert-ブチルシク

ロペンタジエニル) (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。

前記一般式 (I I - 3) で表される遷移金属化合物としてより具体的には、下記一般式 (I I - 4) または (I I - 5) で表される遷移金属化合物がある。



式中、M' は周期表第 4 族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R³¹ は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数 1 ないし 6 の炭化水素基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニ

ルなどのアルケニル基などが挙げられる。これらのうちインデンニル基に結合した炭素原子が1級のアールキル基が好ましく、さらに炭素原子数1ないし4のアールキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

$R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または $R^{3'}$ と同様の炭素原子数1ないし6の炭化水素基を示す。

$R^{3'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数6ないし16のアールキル基を示し、具体的にはフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

これらのアールキル基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアールキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ペンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ペンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアール基などの炭素原子数1ないし20の炭化水素基；

トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X^1 および X^2 と同義である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1ないし20の炭化水素基であることが好ましい。

Y^1 は、前記一般式 (I I I - 3) 中の Y^1 と同義である。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケ

イ素含有基であることがより好ましく、アールキルシリレン、アールキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

以下に上記一般式 (I I I - 4) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-フェニルインデン-2-イル)\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(\alpha$ -ナフチル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(\beta$ -ナフチル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(1-アントリル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(2-アントリル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(9-アントリル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -フルオロフェニル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -クロロフェニル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(o$ -クロロフェニル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -プロモフェニル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -トリル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(m$ -トリル) インデン-2-イル) $\}$ ジルコニウムジクロリド、 rac -$$$$

ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-(オ-トリル) インデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-メチ
ル-4-(o, o'-ジメチルフエニル)-1-インデニル)、ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-(p-エチ
ルフエニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス | 1-(2-メチル-4-(p-i-プロピルフエニル) インデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-メチ
ル-4-(p-ペンシルルフエニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル))
インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-
-(2-メチル-4-(m-ビフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-(p-トリメ
チルシリレンフエニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフエニ
ル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
| 1-(2-2-フェニル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、
rac-ジエチルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)
) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル) シリレン-ビス |
1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
c-ジ-(n-ブチル) シリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-フェニルイン
デニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス
| 1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ac-メチルフエニルシリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-フェニルインデ
ニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス | 1-(
2-メチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
(p-トリル) シリレン-ビス | 1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス
| 1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ac-メチレン-ビス | 1-(2-メチル-4-フェニルインデニル) | ジルコ

[illegible]

$a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - n - プロピル-4 - (5 - アセナ-
 チル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-
 ス | 1 - (2 - n - プロピル-4 - (9 - アントリル) インデニル) | ジルコニ
 ウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - n - プロピル-
 4 - (9 - フェナントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$
 ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2 - i - プロピル-4 - フェニルインデニル)
 | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - i -
 プロピル-4 - (α -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a$
 $c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - i - プロピル-4 - (β -ナフチル)
 インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1
 - (2 - i - プロピル-4 - (8 - メチル-9 - ナフチル) インデニル) | ジル
 コニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - i - プロピ
 ル-4 - (5 - アセナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c$
 - j メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - i - プロピル-4 - (9 - アントリル)
 インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1
 - { 2 - i - プロピル-4 - (9 - フェナントリル) インデニル) | ジルコニウ
 ムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - s - プロピル-4 -
 フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-
 ビス | 1 - (2 - s - プロピル-4 - (α -ナフチル) インデニル) | ジルコニウ
 ムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - s - プロピル-4 -
 (β -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシ
 リレン-ビス | 1 - (2 - s - プロピル-4 - (2 - メチル-1 - ナフチル) イン
 デニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - s -
 プロピル-4 - (5 - アセナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロ
 リド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - s - プロピル-4 - (9 - ア
 ントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン
 -ビス | 1 - (2 - s - プロピル-4 - (9 - フェナントリル) インデニル) | ジ
 ルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチルシリレン-ビス | 1 - (2 - n - ベン
 チル-4 - フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド, $r a c - j$ メチル

シリレン-ビス {1-(2-n-n-ペンチル-4-(α -ナフチル) インデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-n-
ブチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ
ルシリレン-ビス {1-(2-n-n-ブチル-4-(α -ナフチル) インデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-n-
ブチル-4-(β -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac
-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナ
フチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス {1-(2-n-n-ブチル-4-(5-アセチル) インデニル) | ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-n-ブチル-
4-(9-アントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス {1-(2-n-n-ブチル-4-(9-フェナントリル) イン
デニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(
2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac
-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル) イン
デニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(
2-i-ブチル-4-(β -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド
、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル
-1-ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ
リレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(5-アセチル) インデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-
ブチル-4-(9-アントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、ra
c-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-フェナントリ
ル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
{1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-(α -ナ
フチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス {1-(2-n-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-n-ヘキシル-4-(α -

-ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニル
シリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウム
ジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
(α -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェ
ニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリル) インデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-
-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド
、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデ
ニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(
2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、r
ac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリル)
インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス |
1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) | ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-
ピフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビ
ス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、
rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル
) | ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-
フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス |
1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリ
ド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-n-プロピル-4-(α -ナフチル)
インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1
-(2-エチル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac
-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニ
ル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-
n-n-プロピル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリドなど。

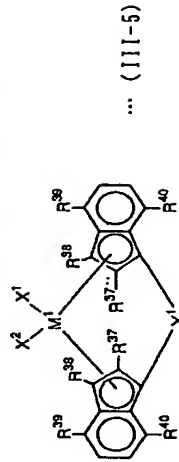
また上記のような化合物中のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに代えた
化合物を挙げることができる。

本発明では、通常前記一般式 (I I I-4) で表される遷移金属化合物のラセ

ニ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような一般式(III-4)で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63-67頁、ヨーロッパ特許公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

次に、一般式 (I I - 5) で表される遷移金属化合物について説明する。



式中、 M' は周期表第 4 族の遷移金属原子を示し、具体的にはタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R^1, R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、前記一般式 (I-1) 中の L と同様の炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または前記一般式 (I-3) 中の R^1 ないし R^2 と同様の窒素含有基、リン含有基を示す。

これらのうち $R^{3'7}$ は、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましく、 $R^{3'}$ は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子または、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましい。

$R^{1'}$ および $R^{1''}$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 から 20 のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどの直鎖状または分岐状アルキル基；ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

これらのうち R' は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X^1 および X^2 と同義である。

Y' は、前記一般式 (III-3) 中の Y' と同義である。

以下に上記一般式 (I I - 5) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

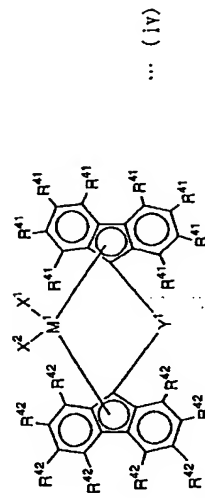
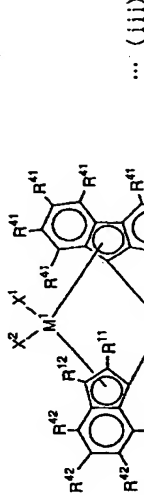
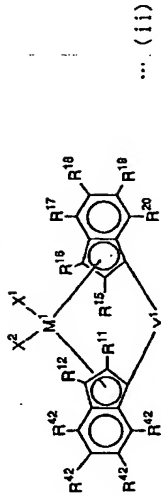
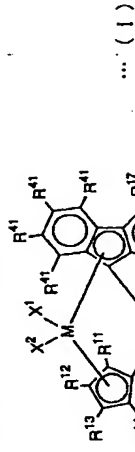
[illegible]

ニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ε-ジェチルシリレンービス | 1-(2,
7-ジメチル-4-i-プロピルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ε-ジ(i-プロピル)シリレンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-i-
プロピルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ζ(n-ブチル)シ
リレンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデンニル) | ジル
コニウムジクロリド、rac-η(シクロヘキシル)シリレンービス | 1-(2,
7-ジメチル-4-i-プロピルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ε-メチルフエニルシリレンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-i-プロ
ピルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフエニルシリレ
ンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデンニル) | ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ηフエニルシリレンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-
t-ブチルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ηフエニルシリ
レンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデンニル) | ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ηフエニルシリレンービス | 1-[2,7-ジメチ
ル-4-エチルインデンニル] | ジルコニウムジクロリド、rac-η-ジ(p-トリ
ル)シリレンービス | 1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデンニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-η(p-クロロフエニル)シリレンービス
| 1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデンニル) | ジルコニウムジク
ロリド、rac-ε-ジメチルシリレンービス | 1-(2-メチル-4-i-プロピ
ル-7-エチルインデンニル) | ジルコニウムジプロミド、rac-ε-ジメチルシリ
レンービス | 1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデンニル) | ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ε-ジメチルシリレンービス | 1-(2,3,7-トリ
メチル-4-n-プロピルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-η-
ジメチルシリレンービス | 1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルイン
デンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ε-ジメチルシリレンービス | 1-(
2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデンニル) | ジルコニウムジクロ
リド、rac-ε-ジメチルシリレンービス | 1-(2,3,7-トリメチル-4-s
e-ブチルインデンニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ε-ジメチルシリレ
ンービス | 1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデンニル) | ジル

[illegible]

また $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ のうち隣接する 2 個の基、例えば $R^{1'}$ および $R^{1'2}$ 、 $R^{1'3}$ および $R^{1'4}$ 、 $R^{1'5}$ および $R^{1'6}$ は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数 1 ないし 40 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 40 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などが置換していてもよい。

この場合前記一般式 (I V) で表される遷移金属化合物は、下記一般式 (i) ないし (iv) のいずれかで表される。



式中、 $R^{1'}$ および $R^{1'2}$ は、互いに同一でも異なっているように、炭素原子

数 1 ないし 40 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 40 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示し、具体的には上記一般式 (I V) 中の $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ と同様の基または原子が挙げられる。)。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なっているように、前記一般式 (I I I - 3) 中の X^1 および X^2 と同義である。

Y^1 は、前記一般式 (I I I - 3) 中の Y^1 と同義である。

以下に、前記一般式 (I V) で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

エチレンービス (インデンニル) ジメチルジルコニウム、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (メタンスルフォネート)、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルフォネート)、エチレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (p-クロロベンゼンスルフォネート)、エチレンービス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレンービス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンービス (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (インデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデンニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン

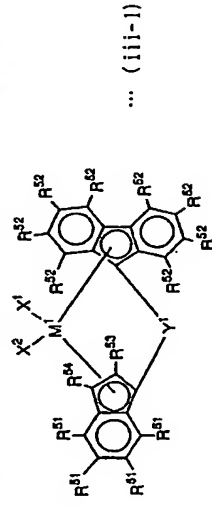
—(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオロシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン—(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたは hafnium に代えた化合物を挙げることができる。

さらに前記一般式(III-4)または(III-5)で表される遷移金属化合物として例示した化合物を挙げることができる。

前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物としては、下記一般式(iii-1)または(iii-2)で表される化合物がある。

まず、一般式(iii-1)で表される化合物について説明する。



アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されているもよい。

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基、芳香環または脂肪環を形成している R^1 以外の R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基またはケイ素含有基である。

炭素原子数1ないし20のアリール基としては、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数12ないし40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数13ないし40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数12ないし40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、

炭素原子数1ないし10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブチルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどが挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換しているもよい。

R^1 は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数6ないし20のアリール基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有

有基またはリン含有基である。

また、 R^1 で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成しているもよい。この場合、 R^1 により形成される環は R^1 が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20であり、芳香環、脂肪環を形成している R^1 以外の R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基またはケイ素含有基である。

なお、 R^1 で示される2個の基が、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。



炭素原子数1ないし10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数6ないし20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数2ないし10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基およびイオウ含有基としては、前記一般式 (I I I - 1) 中の L と同様の基が挙げられ、

窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式 (I I I - 3) 中の R³、ないし R^{3'} と同様の基が挙げられる。

これらのうち R³ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましい。

このような置換基として R³ を有するフルオレニル基としては、2, 7-ジアールキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の 2, 7-ジアールキルのアルキル基としては、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基が挙げられる。

なお、上述した R^{3'} と R³ は、互いに同一でも異なってもよい。

R³ および R^{3'} は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ないし 20 のアリール基、炭素原子数 2 ないし 10 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8 ないし 40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

これらのうち、R³ および R^{3'} は、少なくとも一方が炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基であることが好ましい。

X⁴ および X⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X¹ および X² と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X⁴ と X⁵ とから形成される共役ジエン残基であり、

X⁴ と X⁵ とから形成される共役ジエン残基として具体的には、 $\eta^4-1, 4$ -ジフエニル-1, 3-ブタジエン、 $\eta^4-1, 3$ -ブタジエン、 $\eta^4-1, 4$ -ジベンジル-1, 3-ブタジエン、 η^4-1 -フエニル-1, 3-ベンタジエ

ン、 η^4-3 -メチル-1, 3-ベンタジエン、 $\eta^4-1, 4$ -ビス (トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、 $\eta^4-2, 4$ -ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらのうち 1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、1-フエニル-1, 3-ベンタジエン、1, 4-ジフエニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素基で置換されていてもよい。

これらのうち X⁶ または X⁷ は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。

Y¹ は、前記一般式 (I I I - 3) 中の Y¹ と同様である。これらのうち炭素原子数 1 ないし 5 の 2 価の炭化水素基、2 価のケイ素含有基または 2 価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。さらにこれらの 2 価の基のうちでも、-Y¹- の最短連結部が 1 個または 2 個の原子で構成されているものが好ましい。

以下に上記一般式 (i i i - 1) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

エチレン {2-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデンル} (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン {2-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデンル} (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン {2-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデンル} (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム

[illegible]

[illegible]

-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジ
 クロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7
 -ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン
 (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブ
 チル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 7-ジメチ
 ル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオ
 レニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2
 -メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオ
 レニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペ
 ンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス
 (メタンスルホナト)、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス
 (トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4
 , 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フル
 オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4
 , 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フル
 オレニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ジメチルシリレン (2, 6
 -ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリ
 ル) -9-フルオレニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホ
 ナト)、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニ
 ル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2
 , 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 シリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニ
 ル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-
 ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2

, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジプロモ-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,
 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブトキシ-9-フルオレニル
) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペ
 ンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブトキシ-9-フルオレニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2,
 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ
 リレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-i-
 プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,
 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-i-プロピル
 -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジ
 メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5
 - (1-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル
 -4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチ
 ルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,
 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2,
 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン
 (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2
 , 7-ジ-tert-ブトキシ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデ
 ニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ
 メチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジ-i-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ
) -1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジ

[illegible]

ス(メタンスルホナト)、ジメチルスシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(1-
-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*i*-プロピル-9-フル
オレニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ジメチルスリレン(2,7-
-ジメチル-4,5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-
メチル-9-フルオレニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ジメチル
シリレン(2-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジプロモ
-9-(4,5-メチレンフエナントリル))ジルコニウムジクロリド、ジメチ
ルスリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-
ジプロモ-9-(4,5-メチレンフエナントリル))ジルコニウムジクロリド
、ジメチルスリレン(2-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-
-ジ-*t*-ブトキシ-9-(4,5-メチレンフエナントリル))ジルコニウム
ジクロリド、ジメチルスリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ-1-イ
デニル)(2,7-ジ-*t*-ブトキシ-9-(4,5-メチレンフエナントリ
ル))ジルコニウムジクロリド、ジメチルスリレン(2-メチル-4,5-ペン
ゾ-1-インデニル)(2,7-ジフェニル-9-(4,5-メチレンフエナント
リル))ジルコニウムジクロリド、ジメチルスリレン(2,6-ジメチル-4,
5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジフェニル-9-(4,5-メチレン
フエナントリル))ジルコニウムジクロリド、ジメチルスリレン(2-メチル-
4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*i*-プロピル-9-(4,5-
-メチレンフエナントリル))ジルコニウムジクロリド、ジメチルスリレン(2,
6-ジメチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*i*-プロピ
ル-9-(4,5-メチレンフエナントリル))ジルコニウムジクロリド、ジメ
チルスリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-
-ジメチル-9-(4,5-メチレンフエナントリル))ジルコニウムジクロ
リド、ジメチルスリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-
1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルスリル))-9-(4,5-メチレン
フエナントリル))ジルコニウムジクロリド、ジメチルスリレン(2,7-ジメ
チル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジプロモ
-9-(4,5-メチレンフエナントリル))ジルコニウムジクロリド、ジメチ

[illegible]

ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジ(トリメチルシリル)-9-(4, 5-
メチレンフエナントリル)) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,
6-ジメチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジ-t-ブチル-
9-(4, 5-メチレンフエナントリル)) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
シリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジ
(トリメチルシリル)-9-(4, 5-メチレンフエナントリル)) ジルコニウ
ムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-
ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-t-ブチル-9-(4, 5-メチル
ンフエナントリル)) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジ
メチル-4, 5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ(ト
リメチルシリル)-9-(4, 5-メチレンフエナントリル)) ジルコニウムジ
クロリド、ジメチルメチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル)
(2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメ
チレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジプ
ロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-メ
チル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジ-t-ブトキシ-9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-
4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジ-t-ブトキシ-9-フルオー
ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-メチル-4, 5-ペン
ゾー１－インデニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウム
ジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾー１-イン
デニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルメチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-
ジ-i-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチ
レン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジ-i-
-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (
2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾー１－インデニル) (2, 7-ジメチル-9
-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチ
ル-4, 5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ(トリメ

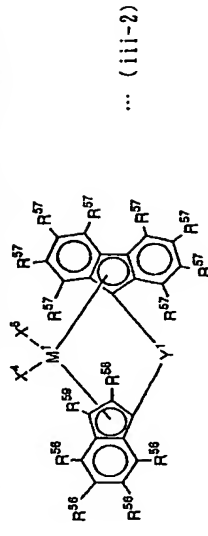
チルシリル) - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン
 (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (2 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2,
 7 - ジプロモ - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレ
 ン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (2 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2,
 7 - ジ - ト - プトキシ - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ
 チルメチレン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (2 - メチル - ベンゾ) - 1 - イン
 デニル) (2, 7 - ジフェニル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルメチレン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (2 - メチル - ベンゾ) - 1 - イン
 デニル) (2, 7 - ジ - i - プロピル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジ
 クロリド、ジメチルメチレン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (2 - メチル - ベン
 ゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウム
 ジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (1 - メチル - ベ
 ゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 - ジ - t - プチル - 9 - フルオレニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (1 - メ
 チル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 - ジ (トリメチルシリル) - 9 - フ
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7 - ジメチル -
 4, 5 - (1 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 - ジプロモ - 9 -
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7 - ジメチル
 - 4, 5 - (1 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 - ジ - t - プト
 キシ - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7 -
 ジメチル - 4, 5 - (1 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 - ジ
 フェニル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2
 , 7 - ジメチル - 4, 5 - (1 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル) (2, 7 -
 ジ - i - プロピル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメ
 チレン (2, 7 - ジメチル - 4, 5 - (1 - メチル - ベンゾ) - 1 - インデニル
) (2, 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 メチレン (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾ - 1 - インデニル) (2, 7 - ジ - t -
 プチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2 -
 メチル - 4, 5 - ベンゾ - 1 - インデニル) (2, 7 - ジ (トリメチルシリル)

-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -1, 3-ペンタジェン、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -1, 4-ジフェニルプロジェン、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -2, 4-ヘキサジェン、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジェン、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -2, 4-ヘキサジェン、ジフェニルプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -2, 4-ヘキサジェン、ジフェニルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2

, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-7-トリメチルシリル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-7-トリメチルシリル-4, 5- (1-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。

次に、一般式 (iii-2) で表される化合物について説明する。



式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R⁵⁶ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアシル基、炭素原子数6ないし10のアリール基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、

ハロゲン原子および炭素原子数1ないし10のアルキル基としては、前記一般式(i i i - 1)中の $R^{s'}$ と同等の原子または基が挙げられ、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式(i i i - 1)中の $R^{s'}$ と同等の基が挙げられる。

炭素原子数6ないし10のアリール基としては、フェニル、 α -または β -ナフチルなどが挙げられ、

炭素原子数2ないし10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基およびアルケニル基は、ハロゲンが置換していてもよい。

これらのうち $R^{s'}$ は、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピルの炭素原子数1ないし3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。

$R^{s'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数6ないし20のアリール基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、前記一般式(i i i - 1)中の $R^{s'}$ と同等の原子または基が挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。

これらのうち $R^{s'}$ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチルの炭素原子数1ないし4の炭化水素基であることが好ましい。

また、前記 $R^{s'}$ と $R^{s'}$ は、互いに同一でも異なってもよい。

$R^{s'}$ および $R^{s'}$ は、いずれか一方が炭素原子数1ないし5のアルキル基で

あり、他方は前記一般式(i i i - 1)中の $R^{s'}$ と同等の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

炭素原子数1ないし5のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられる。これらのうち $R^{s'}$ および $R^{s'}$ は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1ないし3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。

X' および Y' は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(i i i - 1)中の X' および Y' と同様である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1ないし20の炭化水素基であることが好ましい。

Y' は、前記一般式(I I I - 3)中の Y' と同様である。

これらのうち Y' は、炭素原子数1ないし5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

以下に上記一般式(i i i - 2)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

エチレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-1-インデニル) (2, 7-ジ- $tert$ -ブチル-

から選ばれた基であり、 $R^{2'}$ は炭素原子数1ないし10のアラルキル、炭素原子数6ないし10のアリール基若しくは炭素原子数7ないし10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上の $R^{2'}$ と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

X^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有する1あるいは2個以上の二重結合を有しているもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。

以下に上記一般式 (V) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)
 -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド)
 (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタン
 ジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)
 -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメ
 チル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド
 、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -メチレン
 チタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5
 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド
) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウム
 ジクロリド、(ペンジルアミド) ジメチル- (テトラメチル- η^5 -シクロペン
 タジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テト
 ラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジペンジルなど。

上記したような一般式 (V) で表される遷移金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、従来公知のアルミノキサン (アルモキシサンともいう。) であってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水あるいは結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水や氷や水蒸気を用いる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド

などのジアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。

またアルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式 $(i-C_4H_9)_2Al, (C_6H_5)_2Al$ 、(式中、 x, y, z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、脂肪族炭化水素のハロゲン化合物（塩素化合物、臭素化合物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

(B-2) 前記遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる前記遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) (以下「イオン化イオン性化合物」ということがある) としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物が挙げられる。

ルイス酸としてはマグネシウム含有ルイス酸、アルミニウム含有ルイス酸、ホウ素含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちホウ素含有ルイス酸が好ましい。

ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記式 (VI) で表される化合物が例示できる。



(式中、 R', R'', R''' および R'''' は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式 (VI) で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ボロン、トリス 1, 3, 5-ジ (トリフルオロメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス (ペンタフルオロフェニル) ボロンが特に好ましい。

イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記遷移金属化合物と反応することにより遷移金属化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機遷移金属アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリビウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ボウ素、

トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o, p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (m, m-ジメチルフェニル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (4-フルオロフェニル) ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩；

N, N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-2, 4, 6-ベンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのN, N-ジアルキルアニリニウム塩；

ジ (n-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩；

トリフェニルホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (メチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのトリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。

さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートも挙げることができる。

またホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ (n-ブチル) アンモニウムであるがこれに限定されない。)

アニオンの塩、例えばビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブ

チル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-ロモ-1-カルバドデカボレートなど。

ボラン化合物、カルボラン錯化合物、カルボランアニオンの塩としては、例えばデカボラン (14)、7, 8-ジカルバウンデカボラン (13)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2, 9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ドデカハイドライド-8-メチル 7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド 8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカハイドライド 8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカハイドライド、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド 8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカハイドライド-4, 6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カルボラン化合物、カルボランの塩としては、例えば 4-カルバノナボラン (14)、1, 3-ジカルバノナボラン (13)、6, 9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ド

デカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような金属カルボランの塩、金属ボランアニオンなども例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)アウレート(金属塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート)クロメート(クロム酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(s[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロメート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテ

ート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート(IV)など。

さらにまた、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物が挙げられる。

トリフェニルカルベニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル)フェニル]ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ジメチル-1-プロピルシリル)フェニル]ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ジメチル-1-プロピルシリル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムビス(オクタフルオロビフェニレン)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムビス(オクタフルオロビフェニレン)ボレート、トリフェニルカルベニウムビス(オクタフルオロ-1, 1'-スビロ)ビポノール、N, N-ジメチルアニリニウムビス(オクタフルオロ-1, 1'-スビロ)ビポノールなど。

上記のようなイオン化イオン性化合物は、2種以上混合して用いることができる。

(B-3) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(B-3)は、例えば下記一般式(VII)で示すことができる。



(式中、R*は炭素原子数1ないし12の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子または水素原子を示し、nは1ないし3である。)

上記式(VII)において、R*は炭素原子数1ないし12の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソブレンアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

また有機アルミニウム化合物 (C) として、下記一般式 (VII) で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^1 は上記と同様であり、 Y は $-OR^2$ 基、 $-OSiR^3$ 基、 $-OAlR^4$ 基、 $-NR^5$ 基、 $-SiR^6$ 基または $-N(R^7)AlR^8$ 基を示し、 n は1ないし2であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、 R^6 は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、 R^7 および R^8 はメチル基、エチル基などを示す。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i) $R^1 \cdot Al(OR^2)$ 、 $-\cdot$ で表される化合物、例えば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(ii) $R^1 \cdot Al(OSiR^3)$ 、 $-\cdot$ で表される化合物、例えば

$(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_2)$ 、 $Al(OSi(CH_3)_2)(iso-C_4H_9)$ 、 $Al(OSi(CH_3)_2)(C_2H_5)$ など。

(iii) $R^1 \cdot Al(OAlR^4)$ 、 $-\cdot$ で表される化合物、例えば

$(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)$ など。

(iv) $R^1 \cdot Al(NR^5)$ 、 $-\cdot$ で表される化合物、例えば

$(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5))$ 、 $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_2)]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_2)]$ など。

(v) $R^1 \cdot Al(SiR^6)$ 、 $-\cdot$ で表される化合物、例えば

$(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_2)$ など。

本発明では、これらのうちでも R^1 、 Al 、 R^2 、 $Al(OR^2)$ 、 $-\cdot$ 、 $R^1 \cdot Al(OAlR^4)$ 、 $-\cdot$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R^1 がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物から形成され、例えば遷移金属化合物 (A) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物である場合には、該化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) および/またはイオン化イオン性化合物 (B-2) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とから形成される。本発明で用

いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) のうち少なくとも1つの成分が粒子状担体に担持される固体状触媒、および粒子状担体、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) (またはイオン化イオン性化合物 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とからなる予備重合触媒が含まれる。

固体状触媒および予備重合触媒に用いられる粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10ないし300 μm 、好ましくは20ないし200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、例えば SiO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 、および Al_2O_3 、からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の Na 、 CO_3 、 K 、 CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

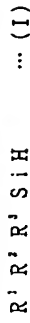
このような粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が50ないし1000 m^2/g 、好ましくは100ないし700 m^2/g であり、細孔容積が0.3ないし2.5 cm^3/g であることが望ましい。該粒子状担体は、必要に応じて100ないし1000 $^\circ\text{C}$ 、好ましくは150ないし700 $^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

さらに粒子状担体としては、粒径が10ないし300 μm である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2ないし

14の α -オレフィンを主成分として生成される (共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

(C) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、下記一般式 (I) で表される。



式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチルなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基；フェニル、トリルなどの炭素原子数6ないし12のアリール基；エチルフェニル、エチルトリルなどの炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基；フェニルエチル、ベンジルなどの炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数1ないし4のアルコキシ基；3, 3, 3-トリフルオロプロピルなどの炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基；ジメチルアミノなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基； R^4 、 $\text{SiO}(\text{SiR}^4)_n$ 、 O 、-で示される1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖 (ただし、 R^4 はメチル、フェニル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、メトキシまたはエトキシを示し、 n は0ないし9の整数を示す。) を示す。

これらのなかでは、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ジメチルアミノまたは R^4 、 $\text{SiO}(\text{SiR}^4)_n$ 、 O 。-で示される基が好ましい。

前記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物として好ましくは、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、ペンタメチルジシロキサン、メチルシラン、ジメチルシランなどが挙げられる。

これらの有機ケイ素化合物は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

(D) ジアルキル亜鉛化合物

本発明で用いられるジアルキル亜鉛化合物は、下記一般式 (II) で表される

。



式中、 R' および R'' は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアシル基を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、アイソシルなどが挙げられる。

これらのなかでは、炭素原子数1ないし12、好ましくは1ないし6のアシル基が好ましい。

前記一般式(I)で表されるジアルキル亜鉛化合物として好ましくは、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジn-デシル亜鉛などが挙げられ、特にジエチル亜鉛が好ましい。

これらのジアルキル亜鉛化合物(D)は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

上記有機ケイ素化合物(C)、ジアルキル亜鉛化合物(D)は、連鎖移動剤として水素と併用される。また、有機ケイ素化合物(C)を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

本発明では、遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、(C)有機ケイ素化合物または(D)ジアルキル亜鉛化合物、

および

(E)水素の共存下にオレフィンを重合または共重合する。

第1図に本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

オレフィンを(共)重合する際には、上記遷移金属化合物(A)は、重合容量1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10,000モル、好ましくは10ない

し5,000モルとなるような量で用いられる。

イオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウム化合物(B-3)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン1モルに対して、通常、0ないし1000モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

有機ケイ素化合物(C)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物(D)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

水素(E)は、重合に供されるオレフィンモノマー1モルに対して 10^{-1} ないし1モル、好ましくは 10^{-6} ないし 10^{-1} モルとなるような量で用いられる。

オレフィンの(共)重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロロド、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン炭化水素などの不活性炭化水素媒体を用いることができる。

。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせで用いてもよい。

オレフィンの(共)重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 -50 ないし 100°C 、好ましくは 0 ないし 90°C の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 0 ないし 300°C 、好ましくは 20 ないし 250°C の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 0 ないし 120°C 、好ましくは 20 ないし 100°C の範囲であることが望ましい。また、高压法を実施する際には、重合温度は通常 50 ないし 100°C 、好ましくは 100 ないし 500°C の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし 100 kg/cm^2 、好ましくは常圧ないし 50 kg/cm^2 の条件下であり、高压法の場合には、通常 100 ないし 1000 kg/cm^2 、好ましくは 500 ないし 5000 kg/cm^2 の条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素、有機ケイ素化合物もしくはジアルキル亜鉛化合物の量を調整するか、または重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクタテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素原子数2ないし20の鎖状または分岐状の α -オレフィンが挙げられる。

さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノール1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂肪環または芳香環を有するオレフィンも挙げられる。

またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、

ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン、6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカエトリアエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカエトリアエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物(C)またはジアルキル亜鉛化合物(D)と、水素(E)とを併用しているもので、高い重合活性で分子量の低いオレフィン(共)重合体が得られる。また、重合系内の水蒸気度を低くすることができるので官能基に対する急激な水素化などが起かない。

また有機ケイ素化合物(C)を用いた場合には、末端にシシル基($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 、 Si- 、但し、 R^1 、 R^2 および R^3 は上記一般式(I)中の R^1 、 R^2 および R^3 と同義である。)を有するシシル末端オレフィン重合体が得られる。シシル末端オレフィン重合体は、例えばポリマープレンドの相溶化剤、塗料の塗着性改良剤、ポリオレフィンの塗着性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス(MI)が、通常 0.1 ないし 1000 g/10分 、好ましくは 0.5 ないし 500 g/10分 の範囲にあり、密度は、通常 0.840 ないし 0.970 g/cm^3 、好ましくは 0.850 ないし 0.930 g/cm^3 の範囲にある。このオレフィン重合体が2種以上のオレフィンの共重合体である場合には、該2種以上のオレフィンのうちの1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常 $50\sim 99\text{ モル\%}$ 、好ましくは $60\sim 90\text{ モル\%}$ 、より好ましくは $65\sim 85\text{ モル\%}$ の割合で含有している。

また、上記のような製造方法により炭素原子数3以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アイソタクティックインデンックスが、好ましくは 95 以上である。

なお、アイソタクティックインデンックスは、 ^1H 、 ^{13}C -NMRにより測定する。

さらに遷移金属化合物 (A) としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有する。

次に、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法について説明する。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A-i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれた遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、

(C) 上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 上記一般式 (II) で表されるジアルキル重鉛化合物の共存下、

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合している。

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

本発明で用いられる (A-i) は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれた遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)である。

遷移金属化合物 (A-i) として具体的には、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物 (A-1) が挙げられる。

遷移金属化合物 (A-i) としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位

子を含む、周期表第4族から選ばれた遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-i)が好ましく、上記一般式 (IV) で表される化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-ii)がより好ましい。

遷移金属化合物 (A-ii) として具体的には、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物 (A-2) が挙げられる。

遷移金属化合物 (A-iii) として具体的には、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物 (A-3) が挙げられる。

遷移金属化合物 (A-iii) としては、上記一般式 (i)、(ii) または (iv) で表される遷移金属化合物が好ましい。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) としては、上記有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合せて用いることができる。

上記遷移金属化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) としては、上記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合せて用いることができる。

有機アルミニウム化合物 (B-3) としては、上記有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合せて用いることができる。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A-i) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2)、および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれた少なくとも1種の化合物 (B) とから形成されるが、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物 (A-i)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機

アルミニウム化合物 (B-3) のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒、および微粒子状担体、遷移金属化合物 (A-i)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) (またはイオン化イオン性化合物 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とからなる予備重合触媒が含まれる。

固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体としては、上述した微粒子状担体と同様のものが挙げられる。

有機ケイ素化合物 (C) としては、前記有機ケイ素化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

ジアルキル亜鉛化合物 (D) としては、前記ジアルキル亜鉛化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

上記有機ケイ素化合物 (C)、ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、連鎖移動剤として用いられる。また、有機ケイ素化合物 (C) を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

本発明では、(A-i) 遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、(C) 有機ケイ素化合物およびまたは (D) ジアルキル亜鉛化合物の共存下、かつ

(E) 水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合する。

図2に本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

本発明で用いられるオレフィンとしては、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる鎖状または分枝状オレフィン、および脂肪環または芳香環を有するオレフィンと同様のものが挙げられる。

また前記オレフィンとともに、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられるポリエン類と同様のポリエン類を共重合させることもできる。

オレフィンを (共) 重合する際には、上記遷移金属化合物 (A-i) は、重合

容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10,000モル、好ましくは10ないし5,000モルとなるような量で用いられる。

イオン化イオン性化合物 (B-2) は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウム化合物 (B-3) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) 中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物 (B-2) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、イオン化イオン性化合物 (B-2) 中のボロン1モルに対して、通常、0ないし100モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

有機ケイ素化合物 (C) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし1000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし1000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

オレフィンの (共) 重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものを重合媒体として用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

オレフィンの (共) 重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 -50 ないし 100°C 、好ましくは 0 ないし 90°C の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 0 ないし 250°C 、好ましくは 20 ないし 200°C の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 0 ないし 120°C 、好ましくは 20 ないし 100°C の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は、通常 50 ないし 100°C 、好ましくは 100 ないし 500°C の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし $100\text{ k/g}\cdot\text{cm}^3$ 、好ましくは常圧ないし $50\text{ k/g}\cdot\text{cm}^3$ の条件下であり、高圧法の場合は、重合圧力は、通常、 100 ないし $1000\text{ k/g}\cdot\text{cm}^3$ 、好ましくは 500 ないし $5000\text{ k/g}\cdot\text{cm}^3$ の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、有機ケイ素化合物 (C) もしくはジアルキル亜鉛化合物 (D) の量を調整するか、または重合温度もしくは重合圧力を変化させることによって調節することができる。

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物 (C) またはジアルキル亜鉛化合物 (D) を用いているので、高い重合活性でオレフィン (共) 重合体を得られる。また、重合系内に水素が存在しないので官能基に対する急激な水素化などが起きない。

また有機ケイ素化合物 (C) を用いた場合には、得られたオレフィン重合体は、末端にシリル基 ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-$ 、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は上記一般式 (I) 中の R^1 、 R^2 および R^3 と同義である。) を有する。シリル末端オレフィン重合体は、例えばポリマープレンドの相溶化剤、塗料の塗装性改良剤、ポリオレフィンの塗装性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス (MI) が、通常 0.1 ないし 1000 g/10分 、好ましくは 0.5 ないし 500 g/10分 の範囲にあり、密度は、通常 0.840 ないし 0.970 g/

cm^3 、好ましくは 0.850 ないし 0.930 g/cm^3 の範囲にある。このオレフィン重合体が 2 種以上のオレフィンの共重合体である場合には、数 2 種以上のオレフィンのうちの 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常 $50\sim99$ モル%、好ましくは $60\sim90$ モル%、より好ましくは $65\sim85$ モル%の割合で含有している。

また、上記のような製造方法により炭素原子数 3 以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アインタクティックインデックスが、好ましくは 95 以上である。

さらに遷移金属化合物 (A-i) としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。

発明の効果

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体を得られる。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性でオレフィン重合体を得られる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1.0 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でデカン 400 ml を仕込み、オイルバスを用いて液の温度を 80°C にした。次いで、該反応装置にトリイソブチルアルミニウム 0.4 ミリモル、ジエチル亜鉛 0.05 ミリモルを仕込み、さらにトルエン中でメチルアルモキサン (東ソーアクリゾ社製 10 重量%トルエン溶液) 0.5 ミリモルとジメチルシリレン (2 -メチル- $4,5$ -ペンゼン- 1 -インデン) ($2,7$ -ジ- 7 -ブチル- 9 -フルオロニル) ジルコニウムジクロリド (以下「化合物A」と記載する) 0.0005 ミリモルとをモル比 1000 で予め 10 分搅拌接触させた触媒系内に添加した。エチレン 100 N-リットル/hr および水素 1 N-リ

ットル/h rを連続的に供給しながら80℃で、30分間重合した。重合終了後、インブチアルコール5mlを加え重合を停止した。反応液をメタノール2リットルの中に移しポリマーを析出させた。析出ポリマーを、130℃、12時間、真空乾燥した。その結果、MI（メルトインデックス）が0.45g/10分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は11.8gであり、重合活性は47.2kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 2

水素の供給量を2N-リットル/hrとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが3.6g/10分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は7.8gであり、重合活性は31.2kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 3

ジエチル亜鉛を添加量を0.5ミリモルとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが96g/10分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は4.5gであり、重合活性は18kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 4

反応装置に1-オクテンを10ml仕込んだこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.48g/10分であり、密度が0.882g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は8.2gであり、重合活性は32.8kg/ミリモルZr・hrであった。

比較例 1

反応装置にジエチル亜鉛を添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.65g/10分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は0.8gであり、重合活性は3.2kg/ミリモルZr・hrであった。

比較例 2

反応装置にジエチル亜鉛を添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例4と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、密度が0.885g/cm³であり、MIが1.20g/10分であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は0.5gであり、重合活性は2kg/ミリモルZr・hrであった。

以上の結果を表1に示す。

表 1 ジエチル亜鉛 (Et₂Zn) の効果

	比較例 2	比較例 1	実施例 4	実施例 3	実施例 2	実施例 1	重合結果	重合率	MI	密度
	400	10	100	1	100	1	(g)	(g/10min)	(g/cm ³)	
重合物 A : ジエチル亜鉛 (2-ジメチル-4,5-ジ-1-イソブチル-2-メチル-2-ブチル-2-ペンテン) (MAO)	400	0	0	0	0	0	11.8	47.2	0.45	-
重合物 B : ジエチル亜鉛 (2-ジメチル-4,5-ジ-1-イソブチル-2-メチル-2-ブチル-2-ペンテン) (MAO)	400	0	0	0	0	0	7.8	31.2	3.6	-
重合物 C : ジエチル亜鉛 (2-ジメチル-4,5-ジ-1-イソブチル-2-メチル-2-ブチル-2-ペンテン) (MAO)	400	0	0	0	0	0	4.5	18	96	-
重合物 D : ジエチル亜鉛 (2-ジメチル-4,5-ジ-1-イソブチル-2-メチル-2-ブチル-2-ペンテン) (MAO)	400	0	0	0	0	0	8.2	32.8	1.48	0.882
重合物 E : ジエチル亜鉛 (2-ジメチル-4,5-ジ-1-イソブチル-2-メチル-2-ブチル-2-ペンテン) (MAO)	400	0	0	0	0	0	0.8	3.2	0.65	-
重合物 F : ジエチル亜鉛 (2-ジメチル-4,5-ジ-1-イソブチル-2-メチル-2-ブチル-2-ペンテン) (MAO)	400	0	0	0	0	0	0.5	2	1.2	0.885

重合温度 : 80℃、重合時間 : 30 分
重合物 A : 0.0005 g、重合物 B : 0.0005 g、重合物 C : 0.0005 g、重合物 D : 0.0005 g、重合物 E : 0.0005 g、重合物 F : 0.0005 g

実施例 5

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを 0.05 ミリモル用いたこと以外は実施例 1 と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MI が 0.25 g/10 分であるシリル末端エチレン重合体が得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は 14.1 g であり、重合活性は 56.4 kg/ミリモル Zr・hr であった。

あった。

実施例 6

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを 0.5 ミリモル添加したこと以外は実施例 1 と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MI が 78 g/10 分であるシリル末端エチレン重合体が得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は 10.5 g であり、重合活性は 42 kg/ミリモル Zr・hr であった。

実施例 7

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを 0.05 ミリモル用い、反応装置に 1-オクタテン 10 ml を仕込んだこと以外は実施例 1 と同様な方法でエチレンと 1-オクタテンとを重合した。その結果、密度が 0.885 g/cm³ であり、MI が 1.52 であるシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 11.3 g であり、重合活性は 45.2 kg/ミリモル Zr・hr であった。

比較例 3

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を 5 N-リットル/hr としたことは実施例 5 と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MI が 0.28 g/10 分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は 1.2 g であり、重合活性は 4.8 kg/ミリモル Zr・hr であった。

比較例 4

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を 5 N-リットル/hr としたことは実施例 7 と同様な方法でエチレンと 1-オクタテンとを重合した。その結果、密度が 0.887 g/cm³、MI が 1.05 g/10 分であるエチレン・1-オクタテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 0.9 g であり、重合活性は 3.6 kg/ミリモル Zr・hr であった。

以上の結果を表 2 に示す。

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例9と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが $2.09\text{ g}/10\text{分}$ であり、密度が $0.870\text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は 11.8 g であり、重合活性は $566\text{ kg}/\text{ミリモルZr}\cdot\text{hr}$ であった。

実施例10

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン 890 ml および1-オクテン 110 ml を装入し、系内の温度を 130°C に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ml およびトリエチルシラン 0.1 ml モル、実施例1と同様にメチルアルモキサン 0.6 ml モルに接触させたジメチルシリレンビス(4,5-ペンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド(以下「化合物C」と記載する。)をZr金属当り 0.002 ml モルを溶解で圧入した。次いで水素 200 ml を一括添加し、エチレンで全圧を $11\text{ kg}/\text{cm}^2$ に保ち、 130°C で 30分 間重合を行った。その結果、MIが $85\text{ g}/10\text{分}$ であり、密度が $0.879\text{ g}/\text{cm}^3$ であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は 140 g であり、重合活性は $140\text{ kg}/\text{ミリモルZr}\cdot\text{hr}$ であった。

比較例7

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例10と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが $18\text{ g}/10\text{分}$ であり、密度が $0.877\text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は 89 g であり、重合活性は $89\text{ kg}/\text{ミリモルZr}\cdot\text{hr}$ であった。

実施例11

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン 700 ml および1-オクテン 300 ml を装入し、系内の温度を 150°C に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ml およびトリエチルシラン 0.1 ml モル、実施例1と同様にメチルアルモキサン 0.6 ml モルに接触させたジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(以下「化合物D」と記載する。)をZr金属当り 0.002 ml モルを溶解で圧入した。次いで水素 500 ml を一括添加し、エチレンで全圧を $30\text{ kg}/\text{cm}^2$ に保ち、 150°C で 60分 間重合を行った。その結果、MIが $18\text{ g}/10\text{分}$ であり、密度が $0.908\text{ g}/\text{cm}^3$ であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は 27 g であり、重合活性は $13.5\text{ kg}/\text{ミリモルZr}\cdot\text{hr}$ であった。

比較例8

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例11と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが $1.4\text{ g}/10\text{分}$ であり、密度が $0.906\text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は 7.5 g であり、重合活性は $3.75\text{ kg}/\text{ミリモルZr}\cdot\text{hr}$ であった。

以上の結果を表3に示す。

实例 12

(重合条件)		融媒	助融媒	溶媒へキサン	1-オクチン	エチレン圧	水素	SiH ₄ /Zr(Ti)	重合温度	重合時間	(重合結果)	重合活性	密度
		(%)	(%)	(%)	(ml)	(kg/cm ² G)	(N-hr)	(%)	(°C)	(分)	(g/cm ³)	(g/10min)	M 1
											(kg/シ)Zr·hr)		
実施例 8	比較例 8	化合物 A	MAO	0.001	800	15	200	100	120	60	114.5	87	0.872
	比較例 5	化合物 A	MAO	0.001	800	15	200	100	120	60	114.5	87	0.875
	実施例 9	化合物 B	B	0.00025	950	8	50	400	80	5	18	864	0.874
	比較例 6	化合物 B	B	0.01	950	8	50	400	80	5	11.8	566	0.870
	実施例 10	化合物 C	MAO	0.002	890	11	200	200	130	30	140	140	0.879
	比較例 7	化合物 C	MAO	0.002	890	11	200	200	130	30	89	89	0.877
	実施例 11	化合物 D	MAO	0.002	700	30	500	500	150	60	27	13.5	0.908
	比較例 8	化合物 D	MAO	0.002	700	30	500	500	150	60	7.5	3.75	0.906

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の0.5リットル反応装置を盛薬で充分に置換し、室温でトルエン250mlを仕込み、プロピレンを100ml/hで供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を50℃にした。次いで該反応装置に、メチルフェニルシラン0.75ミリモルを加えた後、トリイソブチルアルミニウム0.125ミリモルとジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデン)ジルコニウムジクロリド0.00625ミリモルとをモル比200で混合した糊状物を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベ

ニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート 0.00125 ミリモ
ル添加し、 50°C で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 0.62
 dl/g であるシリル末端プロピレン重合体 0.92g が得られた。立体規則性
： 98.8% (^1H CNMR測定による mmmm ペンタド分率)、 ^1H NMR測
定 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C) : δ 値 7.52 (m, Ph), 7.35 (m,
Ph), 4.52 (m, SiH), 1.64 (m, メチレン基), 1.18 (m,
メチレン基), 0.86 (m, メチル基), 0.71 (メチレン基), 0.40
(MeSi)。

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛
性 (FM) は 16050 (kg/cm^2)

実施例14

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 0.50 リットル反応装置を窒素で
充分に置換し、室温でトルエン 250ml を仕込み、プロピレンを 100ml/hr
で供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を 50°C にした。ついで該反
応装置に、メチルフルエニルシラン 0.75 ミリモルを加えた後、トリインブチル
アルミニウム 0.125 ミリモルとジメチルシリレンービス（ 2 -メチル- 4 -
フェニル- 1 -インデンニル）ジルコニウムジクロロド 0.00625 ミリモル
とをモル比 200 で混合した触媒を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベ
ニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートを 0.00125 ミリモ
ル添加し、 50°C で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 0.21
 dl/g であるシリル末端プロピレン重合体 1.27g が得られた。

立体規則性： 98.8% (^1H CNMR測定による mmmm ペンタド分率)、 1
HNMR測定 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C) : δ 値 7.52 (m, Ph), $7.$
 35 (m, Ph), 4.22 (m, SiH), 1.62 (m, メチレン基), 1
, 28 (m, メチレン基), 0.88 (m, メチル基)。

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛
性 (FM) は 16140 (kg/cm^2) であった。

【図面の簡単な説明】

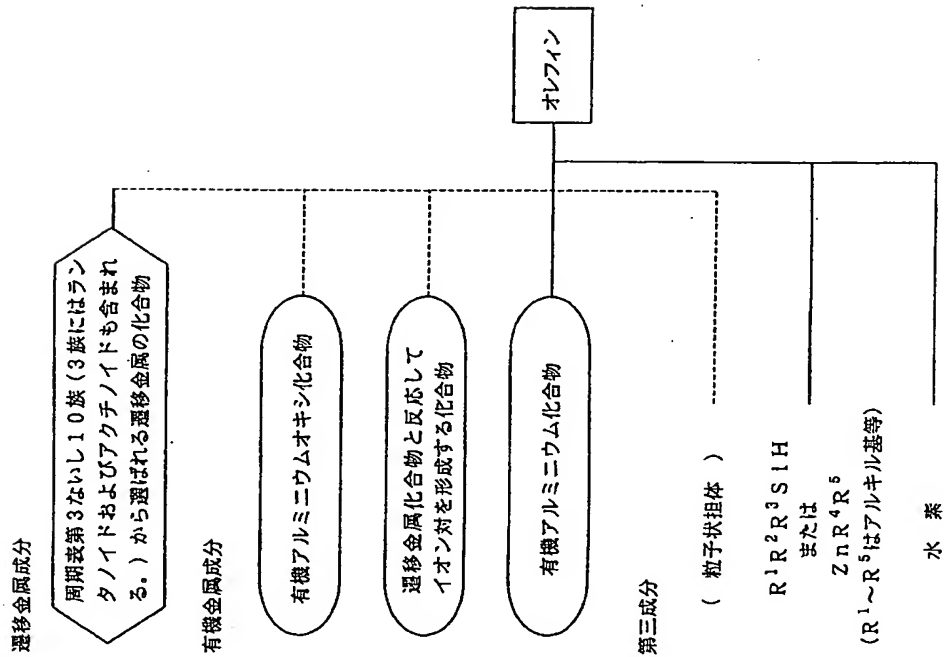
図1は、本発明の一例の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオ

レフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

図2は、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオ
レフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

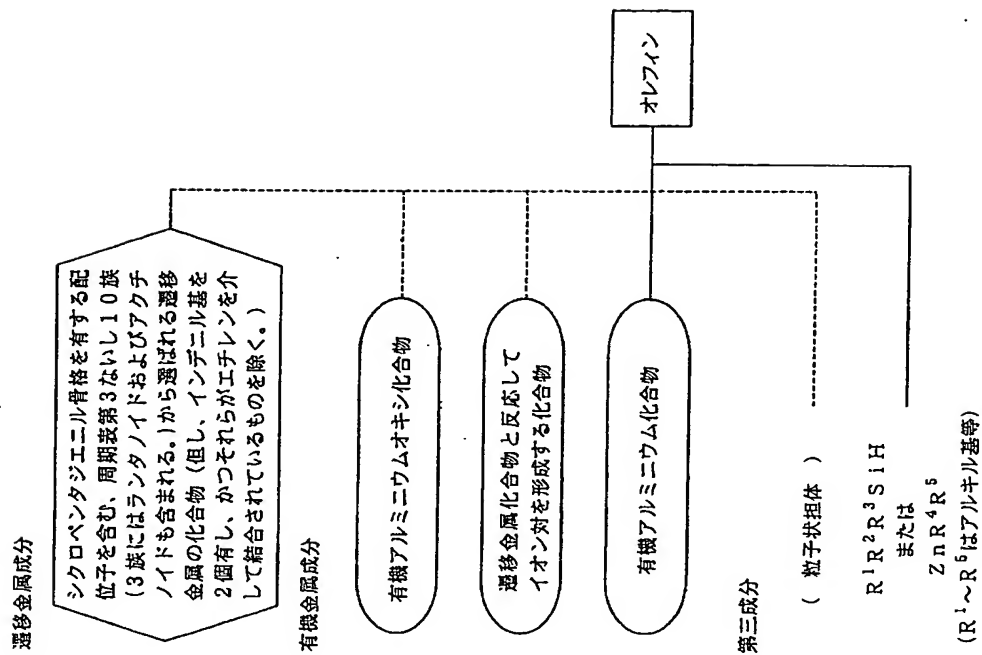
【図1】

第 1 図



【図2】

第 2 図



(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本特許出願 (日本特許実用新案登録出願) の国際公開の効力は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本報親とは関係ありません。

【公報種別】 特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】 第3部門第3区分
【発行日】 平成17年12月22日 (2005.12.22)

【国際公開番号】 W02000/043426
【出願番号】 特願2000-594841(P2000-594841)

【国際特許分類第7版】

C 08 F 4/645

C 08 F 2/38

C 08 F 10/00

[F I]

C 08 F 4/645

C 08 F 2/38

C 08 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】 平成17年4月26日 (2005.4.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル重結合化合物

$$R^1 R^2 R^3 SiH \dots (I)$$

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキル基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)

$$ZnR^4 R^5 \dots (II)$$

(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

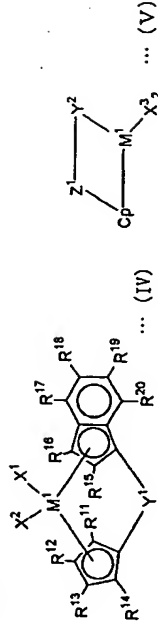
および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】

上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3な

[化3]



[0010]

(式 (IV) 中、M'は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、R¹¹ないしR²⁰は互いに同一でも異なっている、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、R¹¹ないしR²⁰のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換している、X¹およびX²は互いに同一でも異なっている、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、Y¹は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O⁻、-CO⁻、-S⁻、-SO⁻、-SO₂⁻、-Ge⁻、-Sn⁻、-NR²¹、-P(R²²)₂、-P(O)(R²³)₂、-BR²⁴、または-A1R²⁵、(ただし、R²¹は互いに同一でも異なっている、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)を示す。

[0011]

(式 (V) 中、M'は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、CpはM'にπ結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、Z¹は炭素原子、イオウ原子、酸素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、Y¹は炭素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、X¹は互いに同一でも異なっている、炭素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有している、炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

[0012]

本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物 (C) および水素 (E) の共存下に炭素原子数3以上のオレフィンを重合または共重合することにより、末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクトイックインデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

[0013]

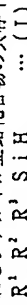
また本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) と、(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)前記化合物 (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル重始化合物の共存下、



(式中、R¹、R²およびR³は、互いに同一でも異なっている、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、R⁴およびR⁵は、互いに同一でも異なっている、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

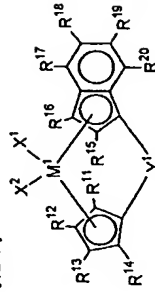
[0014]

本発明では、上記化合物 (A-1) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-1f) であることが好ましく、

上記化合物 (A-1) が下記一般式 (IV) で表される化合物 (但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-1f) であることがより好ましい。

[0015]

[化4]



... (IV)

[0016]

(式中、M'は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、R¹¹ないしR²⁰は互いに同一でも異なっている、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、R¹¹ないしR²⁰のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、Y¹は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O⁻、-CO⁻、-S⁻、-SO⁻、-SO₂⁻、-Ge⁻、-Sn⁻、-NR²¹、-P(R²²)₂、-P(O)(R²³)₂、-BR²⁴、または-A1R²⁵、(ただし、R²¹は互いに同一でも異なっている、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素

原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)を示す。

[0017]

さらに本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物(A-I)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、前記化合物(A-I)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物(C)の共存下かつ水素(E)の不存在下に、炭素原子数3以上のオレフィンを重合または共重合することにより、末端が上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物(C)の残基であり、アイソタクティックイデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

[0018]

本発明に係るシリル末端オレフィン重合体は、末端が上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物(C)の残基であり、アイソタクティックイデックスが95以上であることを特徴としている。

[0019]

このようなシリル末端オレフィン重合体は、例えば上記のようなオレフィン重合体の製造方法により製造することができる。

[0020]

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体について具体的に説明する。

[0021]

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも含した意味で用いられることがある。

[0022]

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。

)から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D)下記一般式(II)で表されるジアルキル亜鉛化合物、

および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合している。

[0023]

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)は、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物である。

[0024]

周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属として具体的には、例えばスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニ

ウムなどが挙げられ、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

[0025]

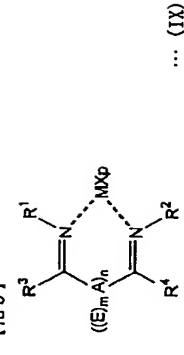
このような遷移金属化合物(A)としては、従来オレフィンの重合に触媒として用いられる遷移金属化合物が挙げられ、これらの遷移金属化合物にはTiCl₄、TiCl₃またはこれらから誘導される化合物これらを含む複合物などのチタン化合物、メタセレン化合物、遷移金属イミド化合物、遷移金属アミド化合物、遷移金属ジフェノキシ化合物、シリチルアリジミニ配位子を有する遷移金属化合物、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415に提案された遷移金属化合物などが含まれる。

[0026]

遷移金属化合物(A)として、例えば配位子のN、O、S原子で金属と結合した遷移金属化合物が挙げられ、この場合の結合とは、共有結合、配位結合を示し、共有結合と配位子結合とが混在しているもよい。上記共有結合と配位結合との混在とは、例えば、イミンのNとアミド、イミンのNと酸素アニオン、イミンのNとアミド、酸素原子とアミドなどを示す。このような遷移金属化合物としてh具体的には、例えば下記一般式(IX)または(X)で表される化合物がある。

[0027]

(化5)



[0028]

式中、Mは周期表第3～10族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムであることが好ましく、特に、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムであることが好ましい。

[0029]

R¹～R⁴は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基(但し、R¹およびR²はNに対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有する炭化水素を除く。)、ハロゲン化炭化水素基(但し、R¹およびR²はNに対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有するハロゲン化炭化水素を除く。)、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

[0030]

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基(但し、R¹およびR²は、Nに対してオルト位が水素であるアリール基を除く。); これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアルキル基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホニル基、ニトリル基、ニトロ基およびニトロ基などの置換基が1～5個

20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイソシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

[0043]

炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。炭素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[0044]

イオウ含有基としては、前記炭素含有基の炭素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

[0045]

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリフェニルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

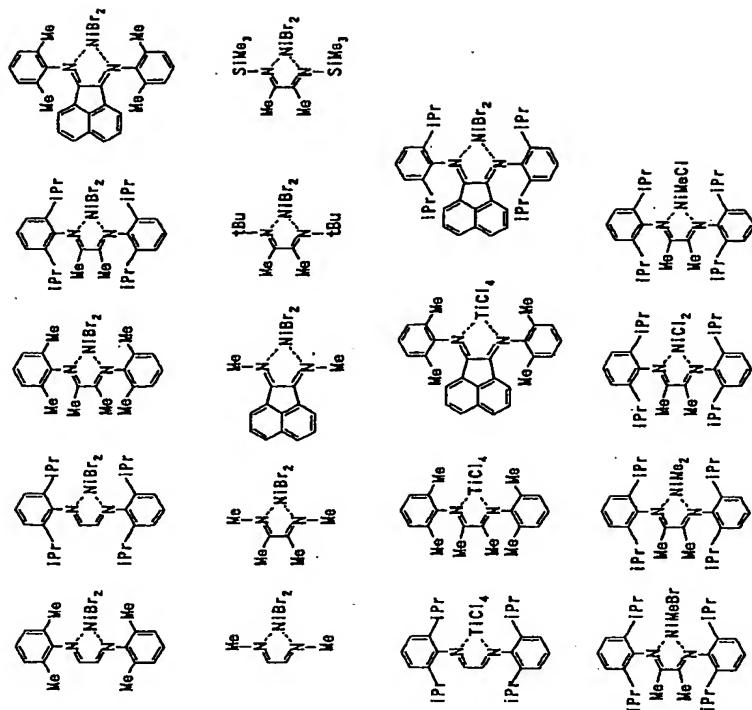
[0046]

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成しているもよい。以下に、上記一般式(D)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0047]

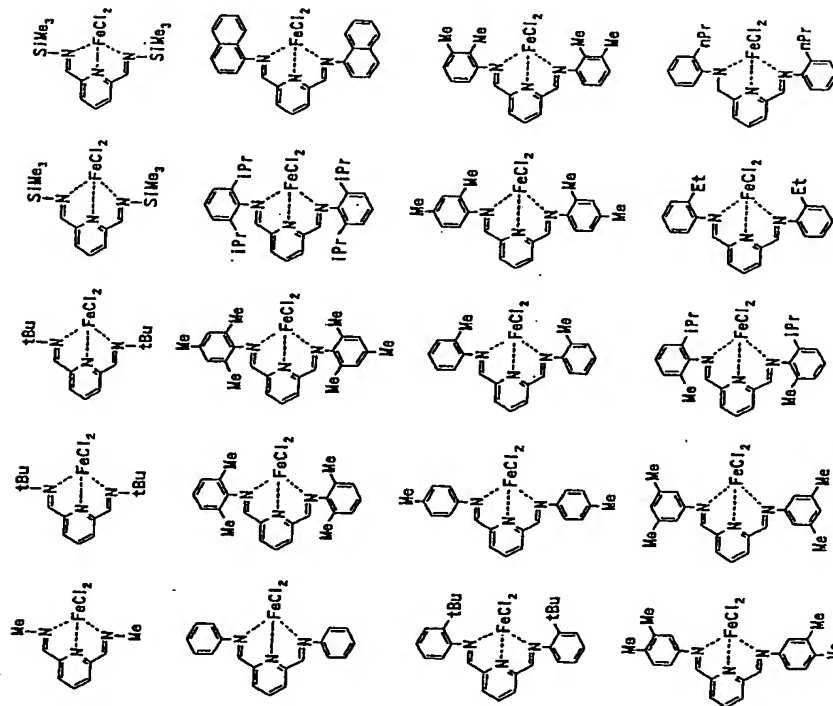
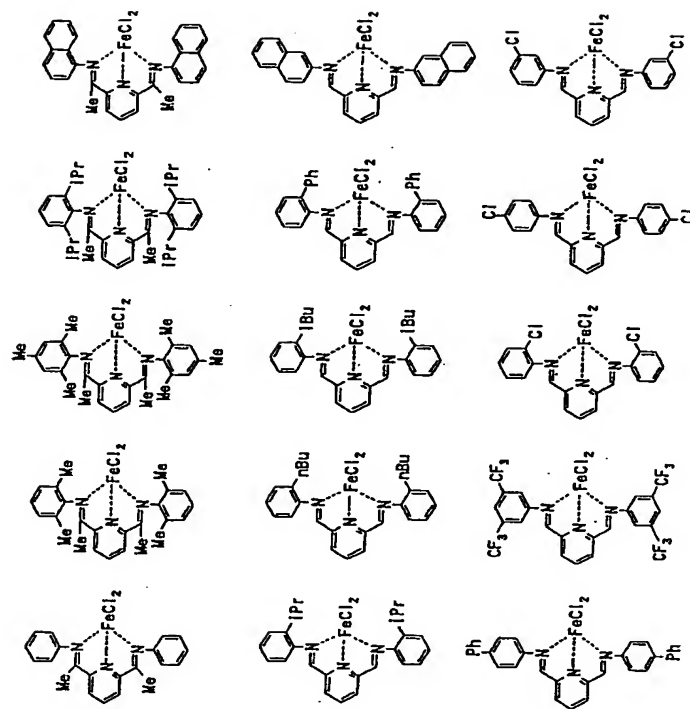
[化8]

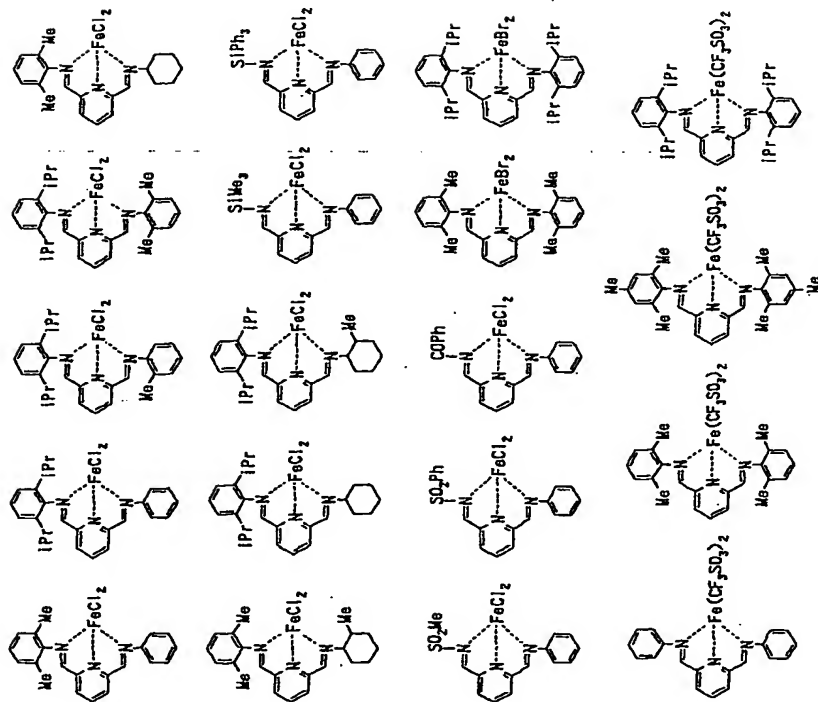
(13)



[0048]

[化9]

[0049]
[110][0050]
[111]



[0051]

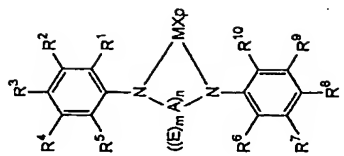
なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示し。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、鉄をコバルト、ルテチウム、ロジウムに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0052]

次に一般式 (X) で表される遷移金属化合物について説明する。

[0053]

[化12]



... (X)

[0054]

式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基、ニトリル基を示す。ただし、R¹～R¹⁰のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつR¹～R¹⁰のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。

[0055]

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアリール基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトリル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ピニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケン基；ペンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

[0056]

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

[0057]

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリールオキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

[0058]

エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。アシル基

として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、パレリル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ベンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

[0059]

アミド基として具体的には、アセトアミド、 N -メチルアセトアミド、 N -メチルベンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

10900

スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルフォンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルフォンアミドなどが挙げられる。スルホン基として具体的には、メシル、エタンスルホン、メトキシスルホン、ペンゼンスルホン、トリシルなどが挙げられる。

[0061]

また $R^1 \sim R^1$ で示される基のうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $R^1 \sim R^1$ で示される基のうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

100621

m は、 $0 \sim 2$ の整数である。 n は、 $1 \sim 5$ の整数である。 A は、周期表第13～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、リン原子、イオウ原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子、窒素原子またはケイ素原子であることが好ましい。また、 A が窒素原子、 A はMに配位して、リン原子、イオウ原子などの非共有電子対を有する原子の場合には、 A はMに配位してもよい。 n が2以上の場合には、複数の A は、互いに同一でも異なってもよい。

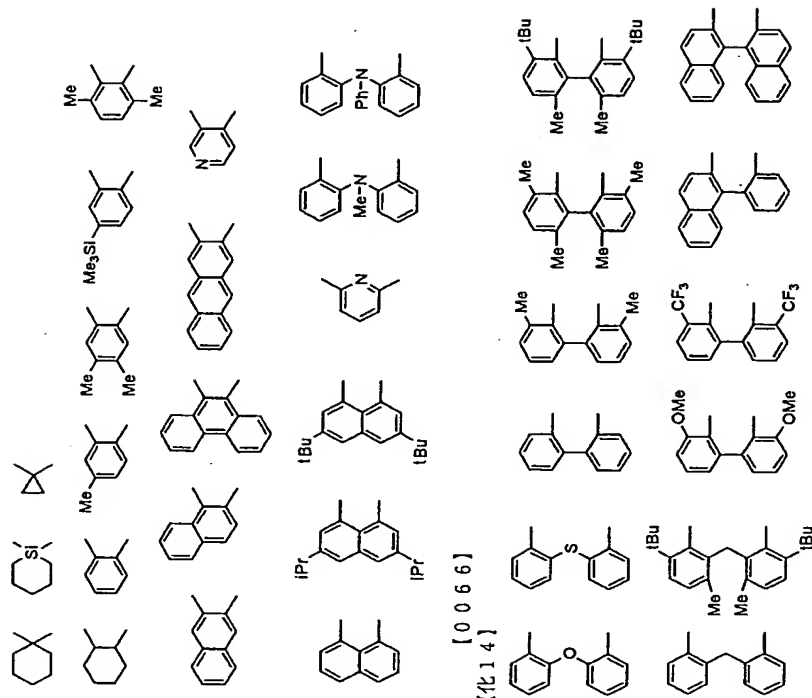
【0063】

Eは、炭素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

[0064]

このような $(E_n)A_n$ -で示される2個の親葉原子を結合する結合基として具体的には、 $-CH_2-$, $-C(Me)_2-$, $-C(Ph)_2-$, $-Si(Me)_2-$, $-Si(Ph)_2-$, $-Si(Me)(Ph)-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2Si(Me)-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2C(Me)CH_2-$, $-CH_2C(Et)CH_2-$, $-CH_2C(nPr)-$, $-CH_2CH_2C(iPr)CH_2-$, $-CH_2C(nBu)CH_2-$, $-CH_2C(iBu)CH_2-$, $-CH_2CGBu)CH_2-$, $-CH_2C(cPen)CH_2-$, $-CH_2C(chex)CH_2-$, $-CH_2C(Ph)CH_2-$, $-CH_2C(Me)(iBu)CH_2-$, $-CH_2C(Me)(iPr)CH_2-$, $-CH_2C(Me)(iPen)CH_2-$, $-CH_2C(Me)(Ph)CH_2-$, $-CH_2C(Et)(iPr)CH_2-$, $-CH_2C(Et)(iBu)CH_2-$, $-CH_2C(Et)(iPe)nCH_2-$, $-CH_2C(iPr)(iBu)CH_2-$, $-CH_2C(iPr)(iPen)CH_2-$, $-CH_2Si(Me)CH_2-$, $-CH_2Si(Ph)CH_2-$, $-CHMe)CH_2CH(Ph)-$, $-Si(Me)_2OSi(Me)_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-Si(Me)CH_2CH_2Si(Me)_2-$, {0065}

【化 13】



【0067】

などのような基が挙げられる。

なお、上記明示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPeはイソペンチル基を示し、cPeはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

pは、Mの価数を満たす数であり、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよい。

(80068)

[illegible]

ンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリール基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

[0069]

炭素原子数が1～20のハロゲン化炭素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。炭素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[0070]

イオウ含有基としては、前記炭素含有基の炭素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ペンタフルオロネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソプロピルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

[0071]

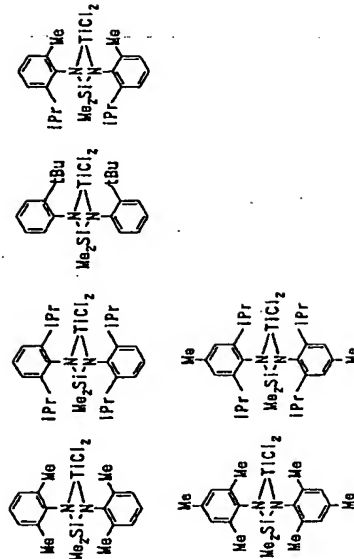
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルジフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

[0072]

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0073]

[化15]

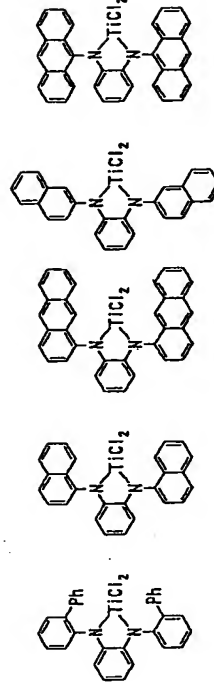
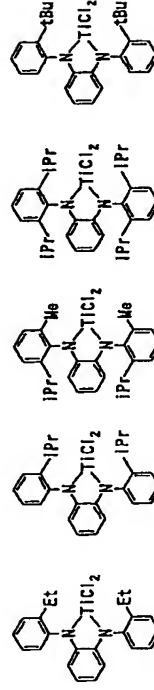
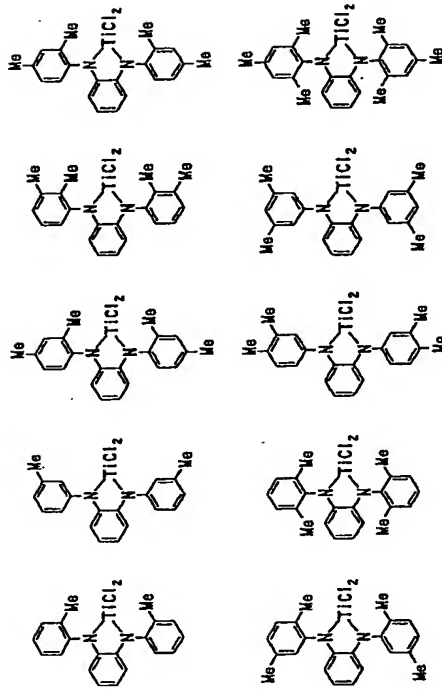


(21)

JP WO2000/043426 AS 2005.12.22

[0074]

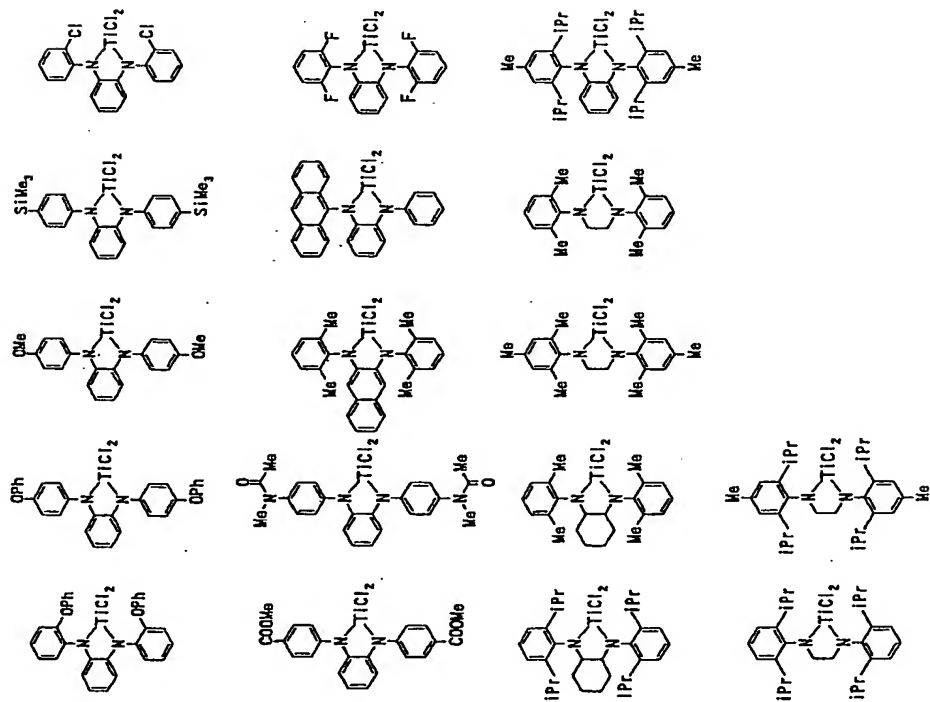
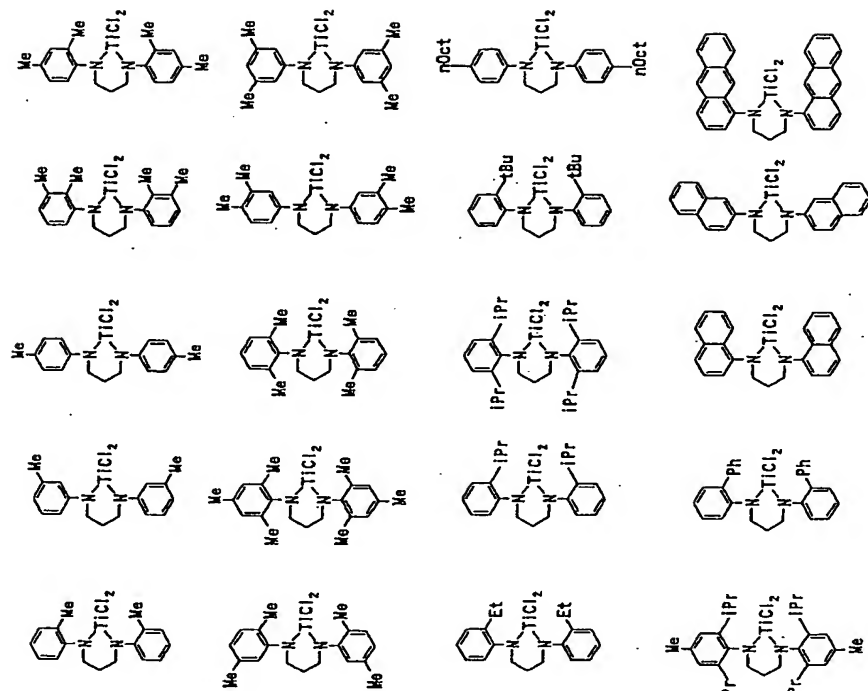
[化16]

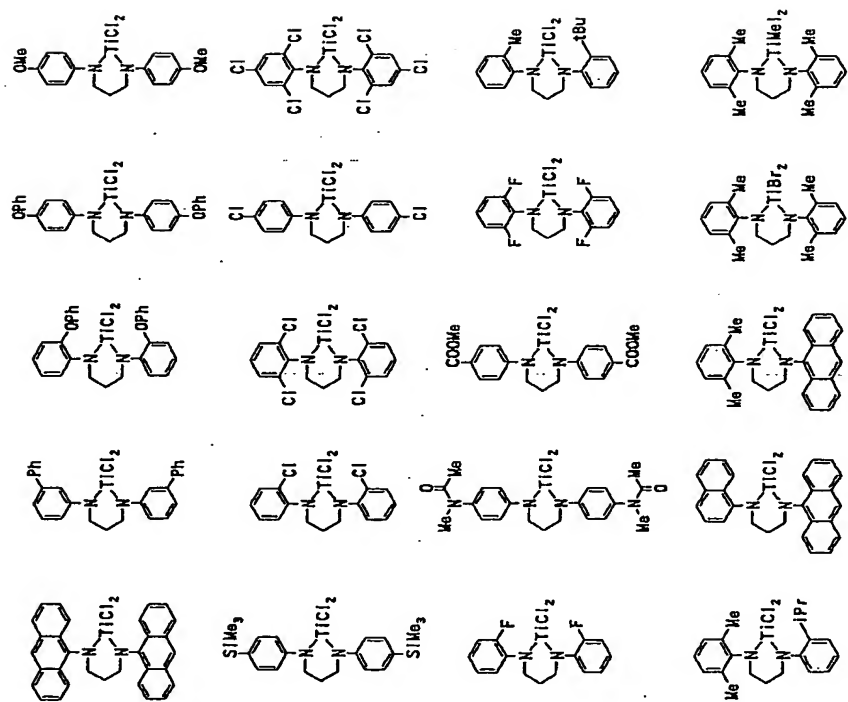
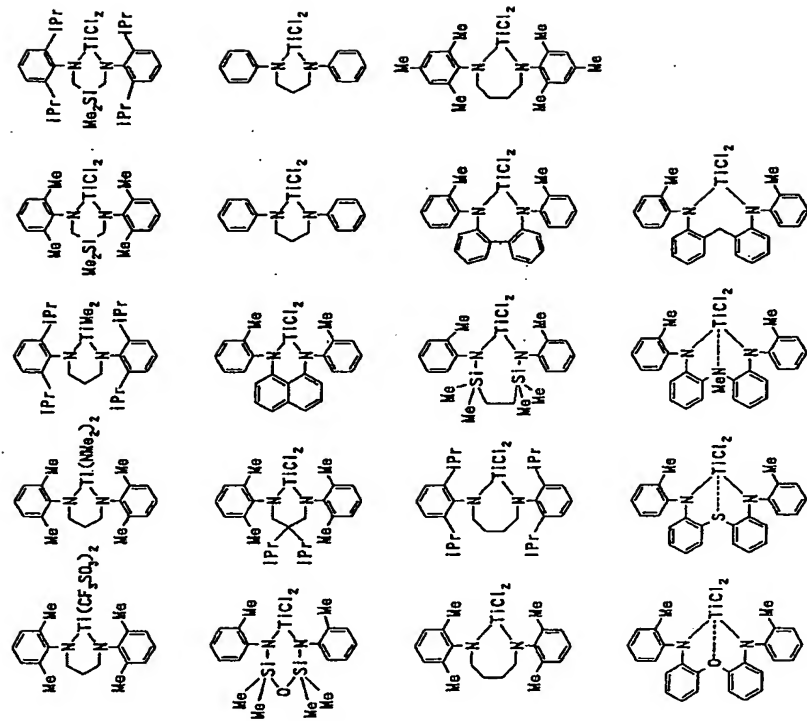


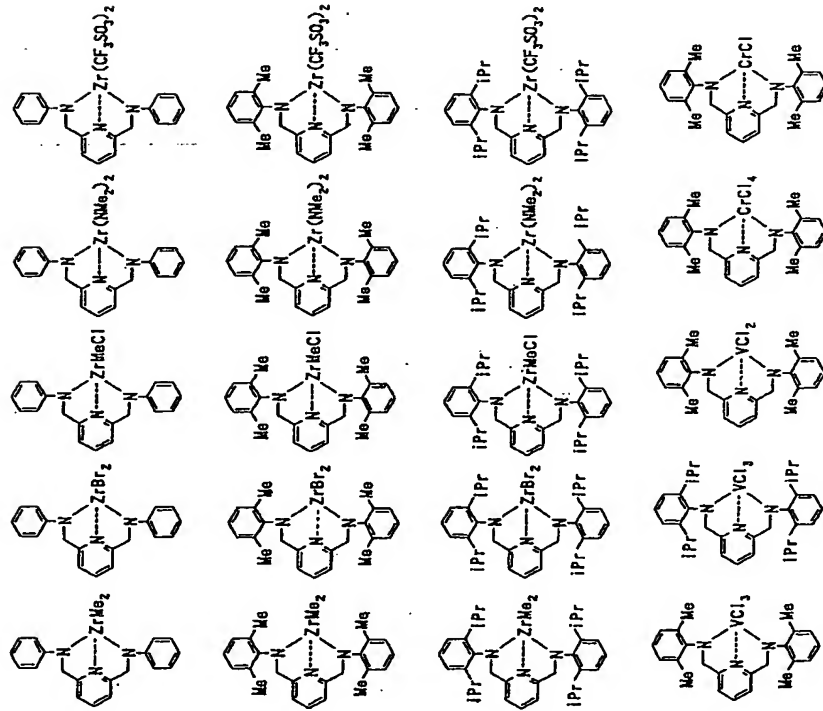
[0075]

[化17]



[0076]
[化18][0077]
[化19]

[0078]
[化20][0079]
[化21]



[0082]

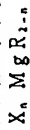
なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、nOctはn-オクタチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、ジルコニウムをチタン、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、バナジウムをタンタル、ニオブに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0083]

また遷移金属化合物(A)として具体的には、例えばチタン、マグネシウム、ハロゲンを必須とする固体状態触媒成分がある。
固体状態触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

[0084]

還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下記式で表わされる有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素または炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なってもよい。Xはハロゲンである。

[0085]

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物としては、具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジペンチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジベンジルマグネシウム、ジベンジルメチルマグネシウム、ジベンジレチルマグネシウム、ジベンジロクチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物、エチルマグネシウム、アミルマグネシウム、プロピルマグネシウム、ブチルマグネシウム、ヘキシルマグネシウム、アミルマグネシウム、プロピルマグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、ブチルエトキシマグネシウム、エチルプロトキシマグネシウム、オクチルプロトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

[0086]

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。
還元能を有しないマグネシウム化合物としては、具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硫化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、オクチル塩化マグネシウムなどのアルコキシ塩化マグネシウム；フェニル塩化マグネシウム、メチルフェニル塩化マグネシウムなどのアリール塩化マグネシウムハライド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルメチルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルエチルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルプロピルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルブチルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルペンチルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルフェニルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルベンジルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルベンジレチルマグネシウム、ジ-2-エチルヘキシルベンジロクチルマグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。
これから還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。
還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導する際には、たとえば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-炭素結合を有する化合物と接触させればよい。

[0087]

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯体化合物、錯体化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

[0088]

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(11)を用いて液体状態にすることができ、この電子供与体(11)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ピリジン類、金属錯エステル類などが挙げられ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコ

ール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアル
コール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～
118のアルコール類；トリクロメタン、トリクロエチルアルコール、トリクロロヘキサ
ノールなどの炭素数1～118のハロゲン含有アルコール類；2-プロポキシエタノール、
2-ブトキシエタノール、2-エトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、1-メトキ
シブタノール、2-メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシアルコ
ール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール
、ニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよ
い炭素数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケ
トン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ペンジノンなどの炭素数3～15のケトン類
；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチアルアルデヒド、ペンズアルデヒド、
トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；メチルエーテ
ル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、アミルエーテル、メチルエーテル、テトラ
ヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；ト
リメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリベンジルアミン、テトラメ
チルエチレングジアミンなどのアミン類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジ
メチルピリジンなどのピリジン類；テトラエトキシシタン、テトラノブプロポキシシタン
、テトラブープロポキシシタン、テトラブトキシシタン、テトラヘキソキシシタン、テト
ララプトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなどの金属塩エスチル類などが挙
げられる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0089】これらのうちでも、アルコール類、アルコキシアルコル類、金属アセテート類が特に好ましく用いられる。固体状マグネシウム化合物の電子供与体による可溶性反応は、固体状マグネシウム化合物と電子供与体とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この際、接触温度は0~200℃、好ましくは20~180℃、より好ましくは50~150℃である。

106001

また上記可溶化区応では、炭化水素溶媒等を共存させてもよい。このような炭化水素溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、トリトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類などが用いられる。

[0091]

固体状タタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状タタン触媒成分中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

100921

これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物を含むことが好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムを含むことが好ましい。

【0093】

固体状チタン酸成分の型製に用いられるチタン化合物としては、特に4価のチタン化合物が好ましく用いられる。このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合物を挙げることができる。

[0094]

$$\text{Ti(OR)}_4, \text{X}_4-\text{O}$$

式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。このような化合物としては、

具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン、

Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₂, Ti(O*n*-C₂H₅)Cl₃, Ti(OC₂H₅)BBr₂, Ti(O-iso-C₄H₉)Br₃などのトリハロゲン化アルコキシチタン；
Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₂, Ti(O*n*-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₂などのジハロゲン化アルコキシチタン；

Ti(OC₂H₅)₃, Cl⁻, Ti(OC₂H₅)₃, Cl⁻, Ti(On-C₄H₉)₃, Cl⁻, Ti(OC₂H₅)₃, Br⁻などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；

$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

[0095]

これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四氯化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いてもよい。

100961

固体状ナチタン触媒成分を調製する際には電子供与体を用いることが好ましく、有機酸エステル類、ポリエーテル類などが用いられる。

[009.7]

具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トリル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類：

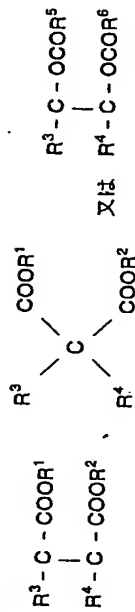
酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トリニトリル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、アセトニトリル、トリニトリルなどのニトリル類

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香などの酸無水物、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、シクロヘキシル酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酢酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、安息香酸フェニル、安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数 2~18 の有機酸エステル類が挙げられる。

また有機酸エステル類としては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。

[0098]

【化24】



1999

(式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素または置換または非置換の炭化水素基、 R^5 、 R^6 は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^1 、

とR'とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R'~R''が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、C-O-C、C-OOR、COOH、OH、SO₂H、-C≡N-C≡N、NH₂などの基を有する。このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

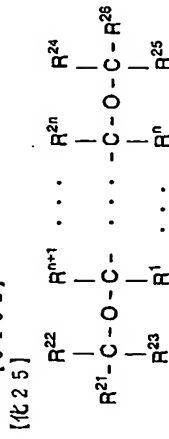
[0100]

上記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステル類の好ましい具体例としては、
コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジブチル、
リノール、 α -メチルシタルタル酸ジイソブチル、 β -メチルシタルタル酸ジイソブチル、メチル
シタルタル酸ジイソブチル、エチルマロロン酸ジブチル、エチルマロロン酸ジペンチル、ソプロ
ピルマロロン酸ジエチル、イソプロピルマロロン酸ジブチル、ブチルマロロン酸ジブチル、フェニ
ルマロロン酸ジブチル、ジエチルマロロン酸ジエチル、ジブチルマロロン酸ジブチル、ジペンチ
ルマロロン酸ジエチル、マレイン酸-n-ブチル、メチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン
酸ジブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、シクロヘキセンカルボン酸ジ-n-ヘキシル、
ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフルタル酸ジイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル
酸モノエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソプロピル、
フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ヘプタチル、フタル酸ジ
-n-オクタチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ(2-メチルペンチル)、フタル
酸ジ(3-メチルペンチル)、フタル酸ジ(4-メチルペンチル)、フタル酸ジ(2,3-ジメチル
ブチル)、フタル酸ジ(3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(4-メチルヘキシル)、フタル酸ジ
(5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ(3-エチルペンチル)、フタル酸ジ(3,4-ジメチルペンチ
ル)、フタル酸ジ(2,4-ジメチルペンチル)、フタル酸ジ(2-メチルヘキシル)、フタル酸ジ
(2-メチルオクタチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、これらフタル酸ジエス
テルの混合物。

ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、3,4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクタール、セバシン酸ジブチルなどが挙げられる。

 $[0101]$

これらのうち、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。さらに電子供与体として、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(以下「ポリエーテル」ということがある)が挙げられる。このポリエーテルは、エーテル結合間隙に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、硫黄あるいはこれらから選択される2種以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、たとえば下記一般式で示されるポリエーテルが好ましい。

 $[0102]$ 

【0103】

(式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^4$ は炭素、酸素、水素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれ、少なくとも1種の元素を有する置換基

であり、任意の $R^1 \sim R^{16}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{10}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成しているもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい)

のようないエーテル化合物としては、具体的には、

[illegible]

[01113]

遷移金属化合物 (A) としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) の遷移金属化合物 (A-1) が好ましく、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物 (A-2) がより好ましく、下記一般式 (IV) または (V) で表される遷移金属化合物であることがさらに好ましい。

[01114]

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) の遷移金属化合物 (A-1) としては、例えば下記一般式 (III-1) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

[01115]



式中、 M^1 は周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には上記したものと同族の遷移金属原子が挙げられ、好ましくは周期表第4族の遷移金属原子 (ジルコニウム、チタン、ハフニウム) であり、好ましくはジルコニウムである。

[01116]

x は遷移金属原子 M^1 の原子価を満たす数であり、遷移金属原子 M^1 に配位する配位子 L の個数を示す。

L は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個の L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L は、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などである。

[01117]

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデンル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデンル基、フルオレニル基などを列示することができる。これらの基は、炭素原子数1ないし20の (ハロゲン化) 炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

[01118]

上記一般式 (III-1) で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換) アルキレン基、(置換) シリレン基などの2個の結合基を介して結合されていてもよい。このように2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されており、 M^1 が周期表第4族の遷移金属原子である遷移金属化合物としては、後述するよう一般式 (III-3) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

[01119]

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。

炭素原子数1ないし20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメ

チルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

[01201]

炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1ないし20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[01211]

イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルホオネート、トリフルオロメタンスルホオネート、フェニルスルホオネート、ペンシルスルホオネート、 p -トルエンスルホオネート、トリメチルベンゼンスルホオネート、トリイソプロピルベンゼンスルホオネート、 p -クロロベンゼンスルホオネート、ペンタフルオロベンゼンスルホオネートなどのスルホオネート基；メチルスルホニール、フェニルスルホニール、ベンジルスルホニール、 p -トルエンスルホニール、トリメチルベンゼンスルホニール、ペンタフルオロベンゼンスルホニールなどのスルホニール基が挙げられる。

[01221]

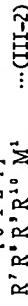
ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリフェニルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリプロピルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

[01231]

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

このような遷移金属化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (III-2) で示される。

[01241]



式中、 M^1 は、周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

[01251]

R^1 は、シクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) を示し、 R^1 、 R^1 および R^1 は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子)、炭素原子数1ないし20の (ハロゲン化) 炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

[01261]

本発明では上記一般式 (III-2) で示される遷移金属化合物において、 R^1 、 R^1 および R^1 のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である化合物、例えば R^1 および R^1 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である化合物が好ましく用いられる。また、 R^1 および R^1 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である場合、 R^1 および R^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ブチロキシ基、トリアルキルシリル基、スルホオネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

これらの中で、4位に*i*-プロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

[0165]

本発明では、通常前記一般式(III-5)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

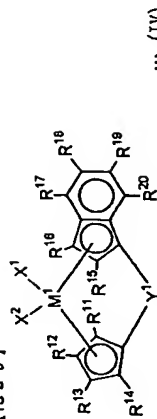
上記のような一般式(III-5)で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法例えば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができ。

[0166]

次に、下記一般式(IV)で表される遷移金属化合物について説明する。

[0167]

[化29]



... (IV)

[0168]

式中、M¹は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R¹¹ないしR²⁰は互いに同一でも異なっているように、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

[0169]

炭素原子数1ないし40の炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイソシルなどの炭素原子数1ないし20のアルキル基；フェニル、 α -または β -ナフチル、ピフェニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数6ないし20のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどの炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基；ピニルフェナントリルなどの炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基；メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどの炭素原子数7ないし40のアルキルアルケニル基；ピニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどの炭素原子数2ないし10のアルケニル基が挙げられる。

[0170]

炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1ないし40の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。
酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基およびハロゲン原子としては、前記一般式(III-1)と同様の基および原子が挙げられる。

[0171]

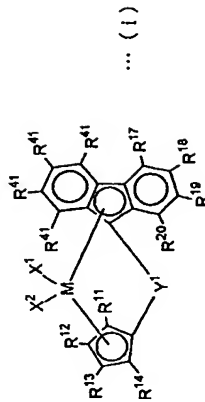
またR¹¹ないしR²⁰のうち隣接する2個の基、例えばR¹¹およびR¹²、R¹³およびR¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することであり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などが置換しているもよい。

[0172]

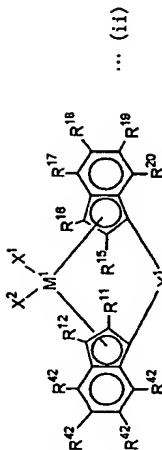
この場合前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物は、下記一般式(i)ないし(iv)のいずれかで表される。

[0173]

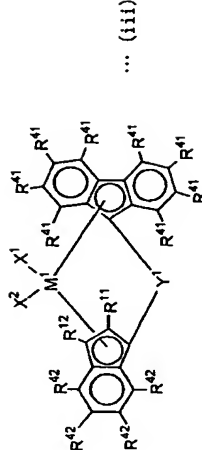
[化30]



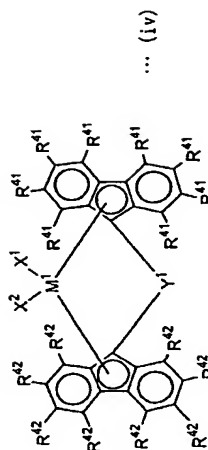
... (i)



... (ii)



... (iii)



... (iv)

[0174]

式中、R¹¹およびR¹²は、互いに同一でも異なっているように、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示し、具体的には上記一般式(IV)中のR¹¹ないしR²⁰と同様の基または原子が挙げられる。

X¹およびX²は、互いに同一でも異なっているように、前記一般式(III-3)中のX¹およびX²と同様である。

[0175]

Y¹は、前記一般式(III-3)中のY¹と同義である。

以下に、前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

[0176]

エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコ

[illegible]

また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。

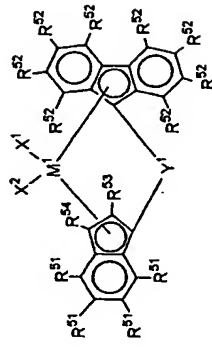
さらに前記一般式(II-4)または(III-5)で表される遷移金属化合物として例示した化合物を挙げるができる。

[0178]

前記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物としては、下記一般式 (V) または (VI) で表される化合物がある。

まず、一般式(iii-1)で表される化合物について説明する。

【化31】



... (iii-1)

[0180]

式中、 M' は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R'は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数11ないし20のアリール基、炭素原子数12ないし40のアリアルキル基、炭素原子数13ないし40のアリアルケルニル基、炭素原子数12ないし40のアリアルキル

リール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単独または複数の芳香環または脂肪環を形成している。この場合、R¹により形成される環はR¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20である。

【0181】

[illegible]

[0182]

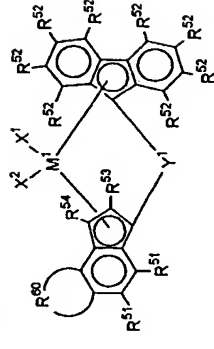
R^{11} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに単数または複数の芳香環または脂肪環を形成したより具体的な例としては、インデン基の4,5-位の R^{11} 同士が結合して、炭素原子数4ないし20の2価の炭化水素基を形成した化合物がある。

[0183]

このような化合物は、下記一般式(iii-1')で表される。

[0184]

【化32】

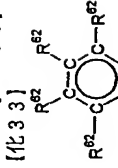


... (iii-l')

10185]

上記一般式(III-1')中のR^oとしては、例えばインデンル環の4位と5位の炭素と共に芳香環を形成する下記構造がある。

[0186]



[0187]

(式中、 $R^{(1)}$ ないし $R^{(3)}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1ないし3のアルキル基などを示す。)

 R^1 で示される基のうち隣接する心

アクリル基、アリール基、ケイ素含有基、炭素含有基、銅含有基または鉛含有基で置換されていてもよい。

【0188】

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基、芳香環または脂肪環を形成しているR¹¹以外のR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数

1ないし10のアルキル基またはケイ素含有基である。

[0189]

炭素原子数11ないし20のアリール基としては、ビフェニリル、アントリル、フェントリルなどが挙げられ、

炭素原子数12ないし40のアリアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数13ないし40のアリアルケニル基としては、ビニルフェニトリルなどが挙げられ、

炭素原子数12ないし40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリル、ブチルフェナントリルなどが挙げられ、

ハロゲン原子としては、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素などが挙げられ、

炭素原子数1ないし10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

[0190]

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどが挙げられる。

[0191]

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。

Rⁿ)は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアリール基、炭素原子数6ないし20のアリアルキル基、炭素原子数2ないし10のアルケニール基、炭素原子数7ないし40のアリアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリアルキル基、炭素原子数7ないし40のアリアルキル基、アラルキンール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

(c) 官能基 R^m

[0192]

また、 R^{12} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子により、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成していてもよい。この場合、 R^{12} により形成される環は R^{12} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20であり、芳香環、脂肪環を形成している R^{12} 以外の R^{12} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基またはケイ素含有基である。

[0193]

なお、R'で示される2個の基が、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記の様な構造となる態様も含まれる。

[0194]

【化34】



[0195]

炭素原子数1ないし10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数6ないし20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロ

ビルなどが挙げられ、

炭素原子数8ないし40のアリーラルケニル基としては、スチリル、ビニルフェニルトリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアルキルアール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数2ないし10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基およびイオウ含有基としては、前記一般式(III-1)中のしと同様の基が挙げられ、

窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式(III-3)中の R^1 ないし R^2 と同様の基が挙げられる。

1961

これらのうちR¹は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1ないし3の炭化水素基であることが好ましい。

[0197]

このような置換基としてR'は、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1ないし5のアルキル基が挙げられる。

【0198】

なお、上述した R^{11} と R^{12} は、互いに同一でも異なっているもよい。
 R^{11} および R^{12} は、互いに同一でも異なっているもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ないし 20 のアリール基、炭素原子数 2 ないし 10 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 40 のアリール基、炭素原子数 8 ないし 40 のアリールケルゲニル基、炭素原子数 7 ないし 40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、ニオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

[0199]

これらのうち、 R^{11} および R^{12} は、少なくとも一方が炭素原子数1ないし3のアルキル基であることが好ましい。

X'およびX''は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、前記一般式(III-3)中のX'およびX''と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX'とX''とから形成される共役ジエン環基であり、

X' と X'' とから形成される共役ジェン残基として具体的には、 η -1,4-ジフエニル-1,3-ブタジエン、 η -1,3-ブタジエン、 η -1,4-ジペンジル-1,3-ブタジエン、 η -1-ジフエニル-1,3-ペンタジエン、 η -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 η -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルアルブタジエン、 η -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなど挙げられる。これらのうち1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フエニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフエニル-1,3-ブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1ないし10の炭化水素基で置換されていてもよい。

[0200]

これらのうち X' または X'' は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。

Y' は、前記一般式(III-3)中の Y' と同義である。これらのうち炭素原子数1ないし5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。さらにこれらの2

価の基のうちでも、 $-Y^1$ の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。

[0201]

以下に上記一般式(Ⅱ-1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

[illegible]

[illegible]

ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオロ
ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-(1-メチル-ペンゾ-
1-インデニル)(2,7-ジ-エチル-9-フルオロニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ
リレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルシリ
9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メ
チル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジプロモ-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-エト
キシ-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2
-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジフエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-1-
プロピル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,
5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロ
リド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-
n-プロチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5
-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル)-9-フルオレニル)ジルコ
ニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデ
ニル)(2,7-ジプロモ-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジ

[illegible][illegible]

ルミニウムメトキシドなど。

- (i) $R^*, Al(OSiR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)_n$, $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_2)_n$ など。
 (ii) $R^*, Al(OAlR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_n$ など。
 (iv) $R^*, Al(CNR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(C_2H_5)_2Al(CN(C_2H_5))_n$, $(C_2H_5)_2Al(CN(C_2H_5))_n$,
 $(C_2H_5)_2Al(CN(C_2H_5))_n$, $(C_2H_5)_2Al[N(C_2H_5)_2]_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(C_2H_5)_2]_n$ など。
 (v) $R^*, Al(SiR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)_n$ など。

[0245]

本発明では、これらのうちでも $R^*, Al, R^*, Al(OR^*)_{3-n}$, $R^*, Al(OAlR^*)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R^* がインアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることができる。

[0246]

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物から形成され、例えば遷移金属化合物 (A) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物である場合には、該化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) および/またはイオン化イオン性化合物 (B-2) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とから形成される。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) のうち少なくとも1つの成分が粒子状担体に担持されてなる固体状触媒、および粒子状担体、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) (またはイオン化イオン性化合物 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とからなる予備重合触媒が含まれる。

[0247]

固体状触媒および予備重合触媒に用いられる粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10ないし300 μm 、好ましくは20ないし200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

[0248]

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、例えば SiO_2-MgO , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , $SiO_2-V_2O_5$, $SiO_2-Cr_2O_3$, SiO_2-TiO_2-MgO などを示すことができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

[0249]

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O , Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

[0250]

このような粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が50ないし1000 m^2/g 、好ましくは100ないし700 m^2/g であり、細孔容積が0.3ないし2.5 cm^3/g であることが望ましい。該粒子状担体は、必要に応じて100ない

し1000℃、好ましくは150ないし700℃の温度で焼成して用いられる。

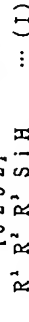
[0251]

さらに粒子状担体としては、粒径が10ないし300 μm である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2ないし14の α -オレフィンを主成分として生成される (共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

(C) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、下記一般式 (I) で表される。

[0252]



式中、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子；メチル；エチル；プロピル；イソプロピル；ブチル；イソブチル；tert-ブチルなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基；フェニル；トリルなどの炭素原子数6ないし12のアリール基；エチルフェニル；エチルトリルなどの炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基；メトキシ；エトキシ；プロポキシ；ブトキシなどの炭素原子数1ないし4のアルコキシ基；3,3,3-トリフルオロプロピルなどの炭素原子数3ないし6のフル化アルキル基；ジメチルアミノなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基； R^4 , $Si(OR^4)_3$ で示される1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖 (ただし、 R^4 はメチル、フェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル、メトキシまたはエトキシを示し、 n は0ないし9の整数を示す。) を示す。

[0253]

これらのなかでは、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ジメチルアミノまたは R^4 , $Si(OR^4)_3$ で示される基が好ましい。

[0254]

前記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物として好ましくは、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、ペンタメチルジシロキサン、メチルシラン、ジメチルシランなどが挙げられる。

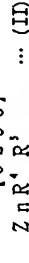
[0255]

これらの有機ケイ素化合物は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

(D) ジアルキル亜鉛化合物

本発明で用いられるジアルキル亜鉛化合物は、下記一般式 (II) で表される。

[0256]



式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、アイコシルなどが挙げられる。

[0257]

これらのなかでは、炭素原子数1ないし12、好ましくは1ないし6のアルキル基が好ましい。

前記一般式 (I) で表されるジアルキル亜鉛化合物として好ましくは、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ-n-デシル亜鉛などが挙げられ、特にジエチル亜鉛が好ましい。

[0258]

これらのジアルキル亜鉛化合物 (D) は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

上記有機ケイ素化合物 (C)、ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、連鎖移動剤として水素

と併用される。また、有機ケイ素化合物 (C) を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体を得られる。

[0259]

本発明では、遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれた少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、(C) 有機ケイ素化合物または (D) ジアルキル亜鉛化合物、および

(E) 水素の共存下にてオレフィンを重合または共重合する。

[0260]

第1図に本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。オレフィンを (共) 重合する際には、上記遷移金属化合物 (A) は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

[0261]

有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10.000モル、好ましくは10ないし5,000モルとなるような量で用いられる。

[0262]

イオン化イオン性化合物 (B-2) は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

[0263]

有機アルミニウム化合物 (B-3) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

[0264]

また有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) 中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物 (B-2) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、イオン化イオン性化合物 (B-2) 中のボロン1モルに対して、通常、0ないし1000モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

[0265]

有機ケイ素化合物 (C) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

[0266]

水素 (E) は、重合に供されるオレフィンモノマー1モルに対して10⁻¹ないし1モル、好ましくは10⁻²ないし10⁻¹モルとなるような量で用いられる。

オレフィンの (共) 重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

[0267]

液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレン、プロピレン、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などの不活性炭化水素媒体を用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

[0268]

オレフィンの (共) 重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常50ないし100℃、好ましくは0ないし90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0ないし300℃、好ましくは20ないし250℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0ないし120℃、好ましくは20ないし100℃の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は通常50ないし100℃、好ましくは100ないし500℃の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし100k g/cm²、好ましくは常圧ないし50k g/cm²の条件下であり、高圧法の場合には、通常100ないし1000k g/cm²、好ましくは500ないし5000k g/cm²の条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0269]

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素、有機ケイ素化合物もしくはジアルキル亜鉛化合物の量を調整するか、または重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

[0270]

本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素原子数2ないし20の鎖状または分岐状のα-オレフィンが挙げられる。

[0271]

さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル2,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂肪環または芳香環を有するオレフィンも挙げられる。

[0272]

またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチル-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン、6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカテトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

[0273]

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物 (C) またはジアルキル亜鉛化合物 (D) と、水素 (E) とを併用しているもので、高い重合活性で分子量の低いオレフィン (共) 重合体を得られる。また、重合系内の水素濃度を低くすることができるので官能基に対する急激な水素化などが起きない。

[0274]

また有機ケイ素化合物 (C) を用いた場合には、末端にシリル基 (R¹R²Si-)、但し、R¹、R²およびR³は上記一般式 (I) 中のR¹、R²およびR³と同義である。) を有するシリル末端オレフィン重合体を得られる。シリル末端オレフィン重合体は、例えばポリマーブレンドの相溶化剤、塗料の塗着性改良剤、ポリオレフィンの塗着性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

[0275]

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス (MI) が、通常0.1ないし1000g/10分、好ましくは0.5ないし500g/10分の範囲にあり、密度は、通常0.840ないし0.970g/cm³、好ましくは0.850ないし0.930g/cm³の範囲にある。このオレフィン重合体が2種以上のオレフィンの共

重合体である場合には、該2種以上のオレフィンのうちの1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常50～99モル%、好ましくは60～90モル%、より好ましくは65～85モル%の割合で含有している。

[0276]

また、上記のような製造方法により炭素原子数3以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アインタクテックインデックスが、好ましくは95以上である。

[0277]

なお、アインタクテックインデックスは、¹³C-NMRにより測定する。
さらに遷移金属化合物(A)としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有する。

[0278]

次に、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法について説明する。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法は、

(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれ遷移金属の化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれ少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C)上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D)上記一般式(II)で表されるジアルキル亜鉛化合物の共存下、

水素の不存下にオレフィンを重合または共重合している。

[0279]

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

本発明で用いられる(A-1)は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれ遷移金属の化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)である。

[0280]

遷移金属化合物(A-1)として具体的には、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物(A-1)が挙げられる。

[0281]

遷移金属化合物(A-1)としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれ遷移金属の化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-1i)が好ましく、上記一般式(IV)で表される化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-1ii)がより好ましい。

[0282]

遷移金属化合物(A-1i)として具体的には、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物(A-2)が挙げられる。

[0283]

遷移金属化合物(A-1ii)として具体的には、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物(A-3)が挙げられる。

[0284]

遷移金属化合物(A-1ii)としては、上記一般式(i)、(iii)または(iv)で表される遷移金属化合物が好ましい。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)としては、上記有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0285]

上記遷移金属化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)としては、上記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0286]

有機アルミニウム化合物(B-3)としては、上記有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0287]

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A-1)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)、および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれ少なくとも1種の化合物(B)とから形成されるが、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物(A-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体触媒、および微粒子状担体、遷移金属化合物(A-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)またはイオン化イオン性化合物(B-2)および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(B-3)とからなる予備重合触媒が含まれる。

[0288]

固体触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体としては、上述した微粒子状担体と同様のものが挙げられる。

有機ケイ素化合物(C)としては、前記有機ケイ素化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0289]

ジアルキル亜鉛化合物(D)としては、前記ジアルキル亜鉛化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0290]

上記有機ケイ素化合物(C)、ジアルキル亜鉛化合物(D)は、連鎖移動剤として用いられる。また、有機ケイ素化合物(C)を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

[0291]

本発明では、(A-1)遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれ少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、

(C)有機ケイ素化合物およびまたは(D)ジアルキル亜鉛化合物の共存下、かつ

(E)水素の不存下にオレフィンを重合または共重合する。

[0292]

図2に本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

本発明で用いられるオレフィンとしては、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる鎖状または分枝状オレフィン、および脂肪環または芳香環を有するオレフィンと同様のものが挙げられる。

[0293]

また前記オレフィンとともに、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられるポリエン

類と同様のポリエン類を共重合させることもできる。

オレフィン(共)重合する際には、上記遷移金属化合物(A-1)は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

[0294]

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10,000モル、好ましくは10ないし5,000モルとなるような量で用いられる。

[0295]

イオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

[0296]

有機アルミニウム化合物(B-3)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

[0297]

また有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン1モルに対して、通常、0ないし1000モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

[0298]

有機ケイ素化合物(C)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物(D)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

[0299]

オレフィンの(共)重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものを重合媒体として用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

[0300]

オレフィンの(共)重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50ないし100℃、好ましくは0ないし90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0ないし250℃、好ましくは20ないし200℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0ないし120℃、好ましくは20ないし100℃の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は、通常50ないし1000℃、好ましくは100ないし500℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし100k/g/cm²、好ましくは常圧ないし50k/g/cm²の条件下であり、高圧法の場合は、重合圧力は、通常、100ないし1000k/g/cm²、好ましくは500ないし5000k/g/cm²の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0301]

得られるオレフィン重合体の分子量は、有機ケイ素化合物(C)もしくはジアルキル亜鉛化合物(D)の量を調整するか、または重合温度もしくは重合圧力を変化させることによって調節することができる。

[0302]

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物(C)またはジアルキル亜鉛化合物(D)を用いているので、高い重合活性でオレフィン(共)重合体が得られる。また、重合系内に水素が存在しないので官能基に対する急激な水素化などが起きない。

[0303]

また有機ケイ素化合物(C)を用いた場合には、得られたオレフィン重合体は、末端にシリル基(R¹R²R³Si-)、但し、R¹、R²およびR³は上記一般式(I)中のR¹、R²およびR³と同義である。)を有する。シリル末端オレフィン重合体は、例えばポリマーレンドの相溶化剤、塗料の塗着性改良剤、ポリオレフィンの塗着性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

[0304]

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス(MI)が、通常0.1ないし1000g/10分、好ましくは0.5ないし500g/10分の範囲内にあり、密度は、通常0.840ないし0.970g/cm³、好ましくは0.850ないし0.930g/cm³の範囲にある。このオレフィン重合体が2種以上のオレフィンの共重合体である場合には、該2種以上のオレフィンのうちの1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常50~99モル%、好ましくは60~90モル%、より好ましくは55~85モル%の割合で含有している。

[0305]

また、上記のような製造方法により炭素原子数3以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アイソタクティックインデックスが、好ましくは95以上である。

[0306]

さらに遷移金属化合物(A-1)としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。

[0307]

【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体を得られる。

[0308]

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性でオレフィン重合体を得られる。

[0309]

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0310]

【実施例1】

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の1.0リットル反応装置を窒素で充分に置換し、室温でデカン400mlを仕込み、オイルバスを用いて湯の温度を80℃にした。次に、室温で、該反応装置にトリソプチアルアルミニウム0.4ミリモル、ジエチル亜鉛0.05ミリモルを仕込み、さらにトルエン中でメチルアルモキサン(東ソーアクリン社製10重量%トルエン溶液)0.5ミリモルとジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾジフェニル)2,7-ジ-2-ブチル-9-アルオルニル)ジメチルシリレンジメチルクロリド(以下「化合物A」と記載する。)0.0005ミリモルとをモル比1000で予め10分攪拌接触させた触媒を系内に添加した。エチレン100N-リットル/hrおよび水素1N-リットル/hrを連続的に供給しながら80℃で、30分間重合した。重合終了後、インプチアルコール5mlを加え重合を停止した。反応液をメタノール2リットルの中に移しポリマーを析出させた。析出ポリマーを、130℃、12時間、真空乾燥した。その結果、MI(メルトインデッ

クス)が0.45g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は11.8gであり、重合活性は47.2kg/ミリモルZr・hrであった。

[0311]

実施例2
水素の供給量を2N-リットル/hとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレン重合した。その結果、MIが3.6g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は7.8gであり、重合活性は31.2kg/ミリモルZr・hrであった。

[0312]

実施例3
ジエチル亜鉛を添加量を0.5ミリモルとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレン重合した。その結果、MIが9.6g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は4.5gであり、重合活性は1.8kg/ミリモルZr・hrであった。

[0313]

実施例4
反応装置に1-オクテンを10ml仕込んだこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.48g/10分であり、密度が0.882g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は8.2gであり、重合活性は32.8kg/ミリモルZr・hrであった。

[0314]

比較例1
反応装置にジエチル亜鉛を添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.65g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は0.8gであり、重合活性は3.2kg/ミリモルZr・hrであった。

[0315]

比較例2
反応装置にジエチル亜鉛を添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例4と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、密度が0.885g/cm³であり、MIが1.2g/10分であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は1.2gであり、重合活性は0.885kg/ミリモルZr・hrであった。

[0316]

以上の結果を表1に示す。

[0317]

[表1]

表1 ジエチル亜鉛 (Et₂Zn) の効果

(重合条件) 溶媒/カブ 1-オクテン エチレン 水素 Et ₂ Zn/Zr	(重合結果) 収量 重合活性 (kg/ミリモルZr・hr)	(g/cm ³) (g/10min)	(ml) (N-リットル/hr) (%比)	(g) (g/10min) (%比)	(g/cm ³) (g/10min)
実施例1	400 0 100 1 100 11.8	400 0 100 1 100 31.2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 3.6	0.45
実施例2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 31.2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 3.6	0.45
実施例3	400 0 100 1 100 3.6	400 0 100 1 100 31.2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 3.6	0.45
実施例4	400 0 100 1 100 3.6	400 0 100 1 100 31.2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 3.6	0.45
比較例1	400 0 100 1 100 3.6	400 0 100 1 100 31.2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 3.6	0.45
比較例2	400 0 100 1 100 3.6	400 0 100 1 100 31.2	400 0 100 1 100 7.8	400 0 100 1 100 3.6	0.45

化合物A: ジエチル亜鉛(2-メチル-4,5-ヘキソ-1-イン-2-ル)(2,7-ジ-1-オクテン-9-7-メチル-2-ル)ジエチル亜鉛
化合物A: 0.0005ミリモル、助溶媒: ジエチル亜鉛 (MAO)
MAO/Zr=1000 (モル比)
重合温度: 80℃、重合時間: 30分

[0318]

実施例5

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを0.05ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.25g/10分であるシリル末端エチレン重合体を得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は14.1gであり、重合活性は56.4kg/ミリモルZr・hrであった。

[0319]

実施例6

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを0.5ミリモル添加したこと以外は実施例1

と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが7.8 g/10分であるシリル末端エチレン重合体が得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は10.5 gであり、重合活性は4.2 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0320]

実施例7

ジエチル重鉛に代えてトリエチルシランを0.05ミリモル用い、反応装置に1-オクタエン10mlを仕込んだこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンと1-オクタエンとを重合した。その結果、密度が0.885 g/cm³であり、MIが1.52であるシリル末端エチレン・1-オクタエン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクタエン共重合体の収量は11.3 gであり、重合活性は45.2 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0321]

比較例3

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例5と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.28 g/10分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は0.28 gであり、重合活性は0.887 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0322]

比較例4

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例7と同様な方法でエチレンと1-オクタエンとを重合した。その結果、密度が0.887 g/cm³、MIが1.05 g/10分であるエチレン・1-オクタエン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクタエン共重合体の収量は10.5 gであり、重合活性は42 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0323]

以上の結果を表2に示す。

[0324]

[表2]

(79)

(重合条件)				(重合結果)			
溶媒/カブ	エチレン	水素	SiHCl ₃ /Zr	収量	重合活性	MI	密度
(ml)	(N-l/hr)	(N-l/hr)	(%比)	(g)	(kg/SiHCl ₃ ・Zr・hr)	(g/10min)	(g/cm ³)
400	0	100	1	14.1	56.4	0.25	—
400	0	100	1	10.5	42	78	—
400	10	100	1	11.3	45.2	1.52	0.885
400	0	100	5	1.2	4.8	0.28	—
400	10	100	5	0.9	3.6	1.05	0.887

表2 トリエチルシラン (SiHCl₃) の効果

化合物A: ジエチルシラン (2-メチル-4,5-ペン-1-イネン) (2,7-ジ-1-エチル-9-7-メチル) シリル末端エチレン・1-オクタエン共重合体 (MAO) MAO/Zr=1000 (%比)
トリエチルシラン・1-オクタエン共重合体: 0.4ミリモル
重合温度: 80℃、重合時間: 30分

[0325]

実施例8

十分に溶媒置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレープにヘキサン800 mlおよび1-オクタエン200 mlを装入し、系内の温度を120℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、実施例1と同様にメチルアルミニウム0.3ミリモルを接触させた触媒をZr金属当り0.001ミリモルを溶媒で圧入した。次いで水素200 mlを一括添加し、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を15 kg/cm²-Gに保ち、120℃で60分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することに

より、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを減速により回収し、130℃、12時間、真空乾燥した。その結果、MIが4.2 g/10分であり、密度は0.872 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は114.5 gであり、重合活性は114.5 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0326]

比較例5

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例8と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.8 g/10分であり、密度が0.875 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は87 gであり、重合活性は87 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0327]

実施例9

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン950 mlおよび1-オクテン50 mlを仕込み、系内の温度を80℃に昇温した。引き続き、トリインブチルアルミニウム0.2ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)N-ヒブチルアミドチタニウムジメチル(以下「化合物B」と記載する。)をTi金属当り0.0025ミリモル、続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.01ミリモル添加し、密着で圧入した。次いで水素50 mlを一括添加し、エチレンで全圧を8 k g/cm²-Gに保ち、80℃で5分間重合を行った。その結果、MIが3.5 g/10分であり、密度が0.874 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は1.8 gであり、重合活性は86.4 k g/ミリモルTi・h rであった。

[0328]

比較例6

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例9と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが2.0 g/10分であり、密度が0.870 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は11.8 gであり、重合活性は56.6 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0329]

実施例10

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン890 mlおよび1-オクテン10 mlを装入し、系内の温度を130℃に昇温した。引き続き、トリインブチルアルミニウム0.5ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、実施例1と同様にメチルアルモキサン0.6ミリモルに接触させたジメチルシリレンビス(4,5-ベンゾノ-1-インデンニル)ジルコニウムジクロリド(以下「化合物C」と記載する。)をZr金属当り0.002ミリモルを密着で圧入した。次いで水素200 mlを一括添加し、エチレンで全圧を11 k g/cm²-Gに保ち、130℃で30分間重合を行った。その結果、MIが8.5 g/10分であり、密度が0.879 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は140 gであり、重合活性は140 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0330]

比較例7

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例10と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.8 g/10分であり、密度が0.877 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は89 gであり、重合活性は89 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0331]

実施例11

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン700 mlおよび1-オクテン300 mlを装入し、系内の温度を150℃に昇温した。引き続き、トリインブチルアルミニウム0.5ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、実施例1と同様にメチルアルモキサン0.6ミリモルに接触させたジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(以下「化合物D」と記載する。)をZr金属当り0.002ミリモルを密着で圧入した。次いで水素500 mlを一括添加し、エチレンで全圧を30 k g/cm²-Gに保ち、150℃で60分間重合を行った。その結果、MIが1.8 g/10分であり、密度が0.908 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は27 gであり、重合活性は13.5 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0332]

比較例8

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例11と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.4 g/10分であり、密度が0.906 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は7.5 gであり、重合活性は3.75 k g/ミリモルZr・h rであった。

[0333]

以上の結果を表3に示す。

[0334]

[表3]

(重合条件)	触媒	助触媒	記録へキサン 1-オクタン エチレン圧 (kg/cm ² G)	水素 (N-l/hr)	重合温度 (°C)	重合時間 (分)	(重合結果)		
							(g)	(kg/500g Zr·hr)	(g/cm ³)
実施例 8	化合物 A	MAO	0.001	800	200	120	114.5	42	0.872
比較例 5	化合物 A	MAO	0.001	800	200	120	87	1.8	0.875
実施例 9	化合物 B	R	0.00025	950	50	80	18	35	0.874
比較例 6	化合物 B	B	0.00025	950	50	80	11.8	2.09	0.870
実施例 10	化合物 C	MAO	0.002	890	110	130	140	85	0.879
比較例 7	化合物 C	MAO	0.002	890	110	130	89	18	0.877
実施例 11	化合物 D	MAO	0.002	700	300	150	27	13.5	0.908
比較例 8	化合物 D	MAO	0.002	700	300	150	7.5	3.75	0.906

表 3 トリイソプロピル (SiHET₃) の効果 (加圧重合)

化合物 A : シルシリン(2-メチル-4,5-ヘプタ-1-イテン) (2-7-シ-1-イテン) シルシリン
 化合物 B : シルシリン(3-メチルシロキシシレン) N-1-7-シメチルシロキシ
 化合物 C : シルシリン(4,5-ヘプタ-1-イテン) シルシリン
 化合物 D : シルシリン(シロキシシレン) (7-メチル) シルシリン
 MAO : シルシリン B : トリイソプロピル(シロキシシレン) (7-メチル) シルシリン
 トリイソプロピル(シロキシシレン) : 0.5シトル (但し、実施例 9 および比較例 6 は 0.2シトル)

[0335]

実施例 12

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン 250ml を仕込み、プロピレンを 100ml/hr で供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を 50℃ にした。次いで該反応装置に、メチルフェニルシラン 0.375ミリモルを加えた後、トリイソプロピルアルミニウム 0.125ミリモルとジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルコニウムジクロロド 0.00625ミリモルとをモル比 200 で混合した触媒を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.00125ミリモルを添加し、50℃ で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 1.20 d l/g であるシリル末端プロピレン重合体 1.49 g が得られた。

[0336]

比較例 9

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン 250ml を仕込み、プロピレンを 100ml/hr で供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を 50℃ にした。次いで該反応装置に、トリイソプロピルアルミニウム 0.125ミリモルとジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルコニウムジクロロド 0.00625ミリモルとをモル比 200 で混合した触媒を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 0.00125ミリモルを添加し、50℃ で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 2.82 d l/g であるプロピレン重合体 1.77 g が得られた。

[0337]

実施例 13

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン 250ml を仕込み、プロピレンを 100ml/hr で供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を 50℃ にした。次いで該反応装置に、メチルフェニルシラン 0.75ミリモルを加えた後、トリイソプロピルアルミニウム 0.125ミリモルとジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルコニウムジクロロド 0.00625ミリモルとをモル比 200 で混合した触媒を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 0.00125ミリモルを添加し、50℃ で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 0.62 d l/g であるシリル末端プロピレン重合体 0.92 g が得られた。立体規則性: 98.8% (¹CNMR 測定による mmmm ベンタド分率), ¹H NMR 測定 (C₂D₂Cl₂, 120℃): δ 値 7.52 (m, Ph), 7.35 (m, Ph), 4.52 (m, SiH), 1.64 (m, メチレン基), 1.18 (m, メチレン基), 0.86 (m, メチレン基), 0.71 (メチレン基), 0.40 (MeSi)。

[0338]

得られたシリル末端プロピレン重合体の ASTM D 790 準拠して測定した剛性 (FM) は 16050 (kg/cm²)

実施例 14

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン 250ml を仕込み、プロピレンを 100ml/hr で供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を 50℃ にした。ついで該反応装置に、フェニルシラン 0.75ミリモルを加えた後、トリイソプロピルアルミニウム 0.125ミリモルとジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルコニウムジクロロド 0.00625ミリモルとをモル比 200 で混合した触媒を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 0.00125ミリモルを添加し、50℃ で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 0.21 d l/g であるシリル末端プロピレン重合体 1.27 g が得られた。

立体規則性: 98.8% (¹CNMR 測定による mmmm ベンタド分率), ¹H NMR 測定 (C₂D₂Cl₂, 120℃): δ 値 7.52 (m, Ph), 7.35 (m, Ph), 4.22 (m, SiH), 1.62 (m, メチレン基), 1.28 (m, メチレン基), 0.88 (m

、メタル基)。

[0339]

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛性(FM)は16140 (Kg/cm²)であった。

[図面の簡単な説明]

【図1】 図1は、本発明の一の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図2】 図2は、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。